



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**POSOUZENÍ ÚČINNOSTI POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH  
PROCESŮ PROSTŘEDNICTVÍM TESTŮ EKOTOXICITY**

ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES VIA ECOTOXICITY  
TESTS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Petra Procházková**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. MVDr. Helena Zlámalová Gargošová, Ph.D.**

**BRNO 2019**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1256/2017 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studentka: **Bc. Petra Procházková**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **doc. MVDr. Helena Zlámalová Gargošová, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Posouzení účinnosti pokročilých oxidačních procesů prostřednictvím testů ekotoxicity

### Zadání diplomové práce:

1. Vypracovat rešerši zaměřenou na pokročilé oxidační procesy (AOP) využívané v čistírenských technologiích.
2. Zvolit baterii testů ekotoxicity vhodnou k posouzení účinnosti těchto postupů.
3. Na modelových vzorcích popř. na reálných vzorcích odpadních vod využít dostupné AOP a pomocí testů ekotoxicity posoudit účinnost těchto postupů.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Petra Procházková  
student(ka)

-----  
doc. MVDr. Helena Zlámalová  
Gargošová, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## ABSTRAKT

V poslední době je stále větším problémem při čištění odpadních vod nedostatečné odstraňování organických polutantů. Tyto látky mohou být již v malém množství toxické pro životní prostředí, a to akutně, nebo chronicky. Snahou je proto vyvíjet takové technologie, které zajistí jejich účinné odstranění. Jednou z možností je použití pokročilých oxidačních procesů. Pokročilé oxidační procesy pracují na principu neselektivní oxidace zprostředkované OH radikály. Pro jejich tvorbu lze použít několik způsobů jako např.  $O_3/H_2O_2$  (Peroxon),  $UV/H_2O_2$ , nebo Fentonovu reakci. Cílem této diplomové práce bylo posoudit účinnost použitých pokročilých oxidačních procesů při čištění odpadní vody pomocí testů ekotoxicity. Vzorky odpadní vody ošetřené pomocí pokročilých oxidačních procesů na pilotní jednotce vykazovaly nízké hodnoty akutní toxicity pro vybrané testovací organismy (*D. magna*, *T. platyurus*, *S. alba*, *L. minor*). U vzorku odpadní vody, který byl ošetřen na laboratorní jednotce AOP metodou  $UV/H_2O_2$ , došlo k nárůstu akutní toxicity pro testovací organismus *D. magna* a *L. minor*. Podobný efekt byl pozorován u testů s testovacím organismem *D. magna* u vzorků modelové ošetřených stejnou metodou, zatímco testy na rostlině *L. minor* prokázaly snížení toxicity.

## ABSTRACT

Recently, an increasing problem in wastewater treatment is the insufficient removal of organic pollutants. These substances can be toxic to the environment already in a small amount, either acutely or chronically. The goal is therefore to develop of technologies that ensure their effective removal. One possibility is to use advanced oxidation processes. Advanced oxidation processes work on the principle of non-selective oxidation mediated by OH radicals. Several methods such as  $O_3/H_2O_2$  (Peroxone),  $UV/H_2O_2$  or Fenton's reaction can be used to generate them. The aim of this thesis was to evaluate the effectiveness of the used advanced oxidation processes in wastewater treatment via ekotoxicity tests. Wastewater samples treated with advanced oxidation processes on the pilot unit showed low values of acute toxicity for selected test organisms (*D. magna*, *T. platyurus*, *S. alba*, *L. minor*). For the sample of waste water that was treated with the  $UV/H_2O_2$  on AOP laboratory unit, there was an increase in acute toxicity on the testing organism *D. magna* and *L. minor*. The similar effect was observer in the tests with the *D. magna* with the model samples treated with the same method, while the tests on the *L. minor* showed a reduction in toxicity.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Testy ekotoxicity, pokročilé oxidační procesy, účinnost čištění, odpadní vody

## KEY WORDS

Ecotoxicity tests, advanced oxidation processes, efficiency of treatment, wastewater

PROCHÁZKOVÁ, Petra. *Posouzení účinnosti pokročilých oxidačních procesů prostřednictvím testů ekotoxicity*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/108311>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Helena Zlámalová Gargošová.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCh VUT.

.....  
Podpis Studentky

## PODĚKOVÁNÍ

*Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. MVDr. Heleně Zlámalové Gargošové, Ph.D. nejen za cenné rady spojené s mojí diplomovou prací, ale především za obrovskou pomoc, pochopení a trpělivost, kterou se mnou měla. Na to nikdy nezapomenu. Za velikou pomoc a rady patří mé poděkování i Ing. Tereze Švestkové.*

*Dále bych chtěla poděkovat své rodině – manželovi, rodičům, sestře a svým dvěma synům, Mojžírovi a Antonínovi, za obrovskou podporu během celého studia, velkou míru pochopení a hlavně skvělé zázemí, bez kterého by tato práce nemohla vzniknout. Nemalé poděkování patří i širokému okruhu mých přátel a kolegů studentů.*

## OBSAH

1	ÚVOD .....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	9
2.1	Odpadní vody .....	9
1.1.1	Čištění odpadních vod.....	9
1.1.1.1	Proces čištění odpadních vod.....	10
1.1.1.2	Kalové hospodářství.....	10
1.1.1.3	Nové metody v čištění odpadních vod .....	11
1.1.1.4	Čištění odpadních vod na území České republiky .....	12
1.1.2	Vliv odpadních vod na životní prostředí.....	12
1.1.3	Léčiva v odpadních vodách.....	12
2.2	Ekotoxikologické hodnocení odpadních vod .....	14
2.2.1	Biotesty používané k posouzení ekotoxicity odpadních vod .....	15
2.2.2	Posouzení ekotoxicity odpadních vod .....	16
2.3	Pokročilé oxidační procesy .....	17
2.3.1	Fentonova oxidace .....	18
2.3.2	Fotolýza UV zářením.....	19
2.3.3	Oxidace ozonem .....	19
2.3.4	Peroxon ( $O_3/H_2O_2$ ).....	19
2.3.5	Fotolýza ozonu ( $O_3/UV$ ) .....	20
2.3.6	Fotolýza ( $UV/H_2O_2$ ) .....	20
2.3.7	Fotokatalytická oxidace ( $UV/TiO_2$ ).....	20
2.3.8	Další metody AOP .....	21
2.4	Využití pokročilých oxidačních procesů při čištění odpadních vod.....	21
2.4.1	Příklady využití pokročilých oxidačních procesů .....	21
2.4.1.1	Využití fotokatalytické oxidace .....	21
2.4.1.2	Využití fotolýzy .....	22
2.4.1.3	Odstranění léčivých látek pomocí AOP .....	22
2.4.1.4	Využití AOP na území České republiky .....	24
2.5	Využití biotestů pro hodnocení toxicity odpadních vod po úpravě pomocí AOP..	24
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	27
3.1	Popis technologie čištění ČOV Modřice.....	27

3.2	Použité jednotky AOP.....	28
3.2.1	Poloprovozní AOP jednotka.....	28
3.2.2	Laboratorní AOP jednotka .....	28
3.3	Charakteristika testovaných vzorků.....	28
3.3.1	Vzorky odpadní vody.....	29
3.3.2	Modelová voda .....	29
3.3.1.1	Ibuprofen .....	30
3.3.1.2	Diclofenac .....	30
3.3.1.3	Propranolol.....	31
3.4	Vybrané ekotoxikologické biotesty .....	31
3.4.1	Test akutní toxicity na perloočkách ( <i>D. magna</i> ) .....	31
3.3.1.1	Popis testovacího organismu .....	31
3.3.1.2	Postup při provedení testu.....	32
3.3.1.3	Vyhodnocení testu .....	33
3.4.2	Test akutní toxicity na korýši <i>T. platyurus</i> .....	33
3.4.2.1	Popis testovacího organismu .....	33
3.4.2.2	Postup při provedení testu .....	33
3.4.2.3	Vyhodnocení testu.....	34
3.4.3	Test inhibice růstu okřehku ( <i>L.minor</i> ) .....	34
3.4.3.1	Popis testovacího organismu .....	34
3.4.3.2	Postup při provedení testu .....	35
3.4.3.3	Vyhodnocení testu.....	35
3.4.4	Test inhibice růstu kořene hořčice bílé ( <i>S. alba</i> ).....	36
3.4.4.1	Popis testovacího organismu .....	36
3.4.4.2	Postup při provedení testu .....	37
3.4.4.3	Vyhodnocení testu.....	37
4	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	38
4.1	Referenční testy .....	38
4.2	Výsledky testů na vzorcích ošetřených na pilotní jednotce AOP.....	40
4.2.1	Test inhibice růstu kořene <i>S. alba</i> .....	40
4.2.2	Test inhibice růstu rostliny <i>L. minor</i> .....	41
4.2.3	Test akutní toxicity na organismu <i>D. magna</i> .....	41
4.2.4	Test akutní toxicity na organismu <i>T. platyurus</i> .....	42

4.3	Výsledky testů na vzorku odpadní vody ošetřeném na laboratorní jednotce AOP	43
4.4	Výsledky testů na modelové vodě .....	44
4.4.1	Neošetřená modelová voda .....	44
4.4.1.1	Test inhibice růstu rostliny <i>L. minor</i> .....	44
4.4.1.2	Test akutní toxicity na organismu <i>D. magna</i> .....	47
4.4.2	Ošetřená modelová voda .....	49
4.4.2.1	Test inhibice růstu rostliny <i>L. minor</i> .....	49
4.4.2.2	Test akutní toxicity na organismu <i>D. magna</i> .....	52
4.5	Test inhibice luminiscence <i>V. fischeri</i> .....	57
5	ZÁVĚR .....	59
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	60
7	SEZNAM ZKRATEK .....	65
8	SEZNAM PŘÍLOH .....	66
9	PŘÍLOHY .....	67

# 1 ÚVOD

Vlivem lidské činnosti neustále dochází ke znečišťování životního prostředí. Ohroženy jsou všechny složky životního prostředí (voda, půda, vzduch). V posledních letech vzrostl v souvislosti s možným negativním dopadem na životní prostředí zájem o léčiva. Léčivý přípravek se nejčastěji do životního prostředí dostává prostřednictvím odpadních vod. Současné technologie čištění odpadních vod ale neumožňují úplné odstranění těchto látek a může tak docházet ke kontaminaci recipientu, kde mohou působit na biocenózu nebo se transportovat do dalších částí ekosystému. Rovněž může ke kontaminaci docházet při aplikaci kalu z čistíren odpadních vod na zemědělské plochy. Odtud mohou být léčivé přípravky spláchnuty do povrchových vod, nebo prosakovat do vod spodních.

Protože na technologické lince běžných čistíren odpadních vod nedochází k úplnému odstranění léčivých přípravků, je v posledních letech pozorován rychlý rozvoj ve vývoji nových technologií, které mají schopnost odbourávat toxické a často i perzistentní organické polutanty, jež nepříznivě ovlivňují biologický stupeň čištění odpadních vod. Součástí nových technologií jsou separační techniky (adsorpce, stripování, membránové procesy, aj.) a procesy, které pomocí chemické oxidace a redukce přímo rozkládají organické polutanty. Vývoj účinných oxidačních technik vedl ke vzniku pokročilých oxidačních procesů.

Pokročilé oxidační procesy jsou součástí skupiny radikálových chemických reakcí, z nichž některé jsou využívány již od 19. století (Fentonova reakce). V průmyslové aplikaci se poprvé objevily v 50. letech 20. století při oxidaci fenolu a jeho derivátů v průmyslové odpadní vodě. Tyto systémy jsou založeny na produkci vysoce reaktivních částic, zejména hydroxylových radikálů, které vykazují vysoký oxidačně-redukční potenciál a velkou reaktivitu s organickými sloučeninami. Nejběžnějšími pokročilými oxidačními procesy jsou systémy využívající UV záření s peroxidem vodíku a ozón s peroxidem vodíku. Nedostatkem těchto procesů je spotřeba nákladných chemikálií a jejich následné odstranění. Dalším nedostatkem je údržba UV lampy. Pokročilé oxidační procesy lze využít k čištění odpadních vod s obsahem látek, jež se vyznačují vysokou chemickou stabilitou a nízkou biologickou rozložitelností (odstranění barviv, fenolických sloučenin, antibiotik).



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Odpadní vody

Odpadní voda je Zákonem č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů §38 odst. 1 a 2 definována takto:

*„(1) Odpadní vody jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických i jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z těchto staveb, zařízení nebo dopravních prostředků odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních, a dále jsou odpadními vodami průsakové vody ze skládek odpadu.*

*(2) (...) Za odpadní vody se dále nepovažují srážkové vody z dešťových oddělovačů, pokud oddělovač splňuje podmínky, které stanoví vodoprávní úřad v povolení. Odpadními vodami nejsou ani srážkové vody z pozemních komunikací, pokud je znečištění těchto vod závadnými látkami řešeno technickými opatřeními podle vyhlášky, kterou se provádí zákon o pozemních komunikacích [1].“*

Odpadní vody lze rozdělit na vody splaškové, městské a průmyslové. Splaškovými vodami jsou odtoky z domácností, stravovacích zařízení nebo ubytování. Průmyslové odpadní vody jsou vody znečištěné výrobním procesem a městské odpadní vody odtékají veřejnou kanalizací a jejich součástí jsou vody splaškové míšené s odpadními vodami z průmyslu.

Nenachází-li se v obci průmysl, lze městské odpadní vody nahradit názvem splaškové. Splaškové vody mají poměrně konstantní složení, jejich hlavním zdrojem znečištění jsou tuhé fekálie a moč. Z nich se do vody dostávají především organické látky, jako jsou sacharidy a jejich produkty, lipidy (včetně mastných kyselin) a aminokyseliny. Velkou část znečištění způsobují také prací a čisticí prostředky (tenzidy, mýdla, fosforečnany, aj.), zbytky jídla a tuků. K hygienické závadnosti vody přispívá také značné množství mikroorganismů [2].

Vzhledem ke zdroji kontaminace se koncentrace, ale i kvalita látek obsažených v odpadních vodách mohou výrazně lišit a mohou mít podstatný vliv na fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti nebo na bakteriologické oživení vody. Znalost složení odpadní vody je důležitá pro návrh vhodné technologie čistírny odpadních vod [3].

#### 1.1.1 Čištění odpadních vod

Proces čištění odpadních vod probíhá v několika stupních. Výběr konkrétní technologie závisí na složení odpadní vody, tj. na charakteru, kvalitě, obsahu a původu znečišťujících látek. Rovněž je nutné dobře znát nejrizikovější látky, které čištěná odpadní voda obsahuje. Složení odpadních vod, a tak i přítok na čistírnu odpadních vod se může během dne, týdne i roku měnit [3].

### ***1.1.1.1 Proces čištění odpadních vod***

První fází čištění je mechanické čištění, kdy se surová odpadní voda zbavuje hrubých plovoucích nečistot, nerozpuštěných látek a látek nežádoucích v dalších procesech čištění. Mezi mechanické procesy se řadí usazování a zahušťování suspenzí. Během tohoto procesu dochází nejprve k hrubému předčištění. Velké a těžké předměty jsou zachyceny na lapácích šterku, menší předměty a hrubé nerozpuštěné částice pak na česlích. Dále čištěná odpadní voda prochází přes lapáky písku, kde se odstraňují suspendované, těžké anorganické látky (písek, úlomky skla, jemná škvára, aj.). Posledním stupněm mechanického čištění je sedimentace prováděná v usazovacích nádržích. Do procesu mechanického stupně čištění odpadních vod lze zahrnout i lapák tuků.

Druhý stupeň je biologický. Procesy biologického čištění odpadních vod probíhají v biologickém reaktoru působením mikroorganismů, které převádí organické znečištění na usaditelné vločky biologické podstaty. Používá se anaerobní nebo aerobní rozklad. Provádí se buď v aktivačních nádržích s biomasou ve formě suspenze (aktivovaný kal), nebo v reaktorech s biomasou ve formě nárostu (biofilmu). K oddělení vyčištěné vody od biomasy se využívají dosazovací nádrže, případně lze využít membránové filtrace [4].

Terciární (chemický) stupeň využívá fyzikálně-chemických procesů a používá se k odstranění specifického typu zbytkového znečištění, a to pokud není mechanicko-biologické čištění dostatečné. Používá se například membránová filtrace, písková filtrace, kolony s aktivním uhlím nebo dočišťovací rybník. Tento stupeň čištění zahrnuje i odstraňování zbytkových nutrientů. Nejčastěji se anorganický dusík převádí na molekulární dusík  $N_2$  pomocí denitrifikace, fosfor se odstraňuje dávkováním solí chloridu železitého, síranu železitého, síranu hlinitého, nebo hydroxidu vápenatého [4, 5].

Technologická linka velkých a středních čistíren odpadních vod nad 5 000 ekvivalentních obyvatel je oproti malým čistírnám odpadních vod (do celkového počtu 5 000 EO) doplněna o primární sedimentaci a anaerobní stabilizaci kalu. Malé čistírny odpadních vod se vyznačují menšími nároky na obsluhu i na účinnost čištění (zpravidla není požadované odstraňování nutrientů). Jsou charakteristické velkými rozdíly hydraulického i látkového zatížení, a proto se používají technologie čištění s velkou akumulací schopností a odolností vůči nárazovému zatížení [4, 6].

### ***1.1.1.2 Kalové hospodářství***

V čistírnách odpadních vod vzniká kal v různých fázích celého procesu čištění vody, proto je součástí každé ČOV kalové hospodářství. Biologicky vyčištěné odpadní vody jsou odváděny do recipientu, produkované kaly je však nutné využívat, případně vhodným způsobem odstraňovat.

Povinnosti při nakládání s čistírenským kalem jsou dané Zákonem č. 229/2014 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů. Kalem se rozumí kal z čistírny odpadních vod zpracovávajících městské odpadní vody nebo odpadní vody z domácností a jiných čistíren odpadních vod, které zpracovávají odpadní vody stejného složení jako městské odpadní vody a odpadní vody z domácností. Upravený kal, je kal, který byl podroben biologické, chemické nebo tepelné úpravě, dlouhodobému skladování, nebo

jinému vhodnému procesu tak, že se významně sníží obsah patogenních organismů v kalech, a tím zdravotní riziko spojené s jeho aplikací [7].

Kal je suspenzí pevných a koloidních částic organických i anorganických látek ve vodě. Objemově představuje 1 až 2 % z čištěných odpadních vod, ale nese 50 až 80 % původního znečištění [4, 6].

Větší ČOV kal zpracovávají zahušťováním, stabilizací, hygienizací, odvodněním, příp. vysušením a spálením. Stabilizace, která je především anaerobním procesem (mezofilní nebo termofilní), probíhá v metanizačních nádržích. Výhodou je získání energeticky využitelného bioplynu. Malé ČOV využívají aerobní nebo chemickou stabilizaci kalu. Během aerobní stabilizace dochází díky prodloužení doby aerace kalu k oxidaci většiny biologicky rozložitelných látek, je tedy nutné navýšení aktivace a zvýšení stáří kalu, nebo provzdušňovat přebytný aktivovaný kal ve stabilizační nádrži. Chemická stabilizace se provádí přidáním páleného vápna  $\text{CaO}$ , po jeho reakci s kalovou vodou dojde ke zvýšení hodnoty pH a teploty a tak k inaktivaci většiny mikroorganismů v kalu.

Je-li nutné kal hygienizovat (např. před jeho aplikací na pole), používá se chemická hygienizace silnými oxidačními činidly, jako je  $\text{Cl}_2$  a  $\text{O}_3$ , případně lze použít fyzikální metody s využitím tepla, ultrazvuku, radiace nebo mechanickou destrukci buněk mikroorganismů.

V současné době je zdůrazňován význam kalů jako cenné druhotné suroviny, která má vysokou hnojivou a energetickou hodnotu. Ty je třeba využívat v rámci racionálního hospodaření se zdroji surovin. Nevýhodou při aplikaci kalů na zemědělskou půdu je jejich možný negativní vliv na životní prostředí v důsledku jejich znečištění jak patogenními organismy, tak mikropolutanty – anorganické, ale i organické sloučeniny (endokrinní disruptory, čisticí prostředky, léčiva), jejichž osud v životním prostředí není vždy dobře prostudován [4, 8, 9].

#### ***1.1.1.3 Nové metody v čištění odpadních vod***

Nové moderní technologické postupy se zaměřují především na problém odstranění xenobiotik a mikropolutantů. Ty i přes to, že jsou v odpadních vodách obsaženy ve stopových koncentracích, mají výrazný vliv na životní prostředí. Využívají se modifikace konvenčních čistírenských procesů s aktivovaným kalem, jako je úprava doby zdržení, nebo využití nových druhů mikroorganismů, dále se zavádí terciární stupeň čištění s využitím membránových technologií, filtrace přes granulované aktivní uhlí, bioremediace, případně pokročilé oxidační procesy [10].

Pokročilé oxidační procesy (AOP – advanced oxidation processes) zahrnují metody, během kterých dochází ke vzniku velmi reaktivních hydroxylových radikálů. Ty umožňují degradaci organických i anorganických polutantů. Zařazení AOP má význam především u čištění průmyslových odpadních vod, a to před i po biologickém stupni čištění. Cílem je zvýšení účinnosti odstranění zbytkových polutantů a biodegradability znečištění obsaženého v odpadní vodě [11].

K dosažení uspokojivého odstranění mikropolutantů a snížení ekotoxicity vod na nejnižší možné meze je ale stále potřebný rozvoj a úprava současných čistírenských technologií.

#### 1.1.1.4 Čištění odpadních vod na území České republiky

Za rok 2017 dosáhlo množství čištěných odpadních vod na území České republiky více než 800 milionů m<sup>3</sup>. Z toho vody splaškové tvořily 36,3 %, vody průmyslové 17,2 % a vody balastní a srážkové pak zbylých 46,5 %. Podíl obyvatel napojených na kanalizaci byl 85,5 % a podíl čištěných odpadních vod z množství vod vypouštěných do kanalizace byl 97,5 %.

Z celkového počtu čistíren odpadních vod 2 612 je jich 33 (1,3 %) mechanických a 2 579 (98,7 %) mechanicko-biologických. Z těch je více než polovina vybavena technologiemi pro další odstraňování nutrientů (dusík – 630 čistíren, fosfor – 79 čistíren, dusík i fosfor – 747 čistíren).

I když je poměr vyčištěných odpadních vod k celkovému množství vod vypouštěných do kanalizace téměř 99:1 a technologie čištění se neustále zdokonalují, je vypouštěné množství znečištění do vodních toků nezanedbatelné a jejich kvalita je tak neuspokojivá (*Tabulka 1*) [12].

**Tabulka 1:** Množství vyprodukovaného a vypouštěného znečištění za rok 2017 [12].

NL (tun/rok)		RAS (tun/rok)	
Produkované	Vypouštěné	Produkované	Vypouštěné
263 114	9 635	739 837	751 441
BSK <sub>5</sub> (tun/rok)		CHSK <sub>Cr</sub> (tun/rok)	
Produkované	Vypouštěné	Produkované	Vypouštěné
259 086	6 594	600 046	40 534

#### 1.1.2 Vliv odpadních vod na životní prostředí

Škodlivými účinky odpadních vod rozumíme mechanické působení nerozpuštěných látek, ovlivnění kyslíkových poměrů, změnu přirozené hodnoty pH, eutrofizaci a toxicitu. Všechny tyto změny pak mají negativní vliv na optimální podmínky pro život organismů a na rovnováhu v ekosystémech. Sílu toxického účinku dané látky výrazně ovlivňuje životní prostředí, ve kterém látka na organismy působí. Ekotoxikologický účinek je pak výsledkem působení všech tří složek: organismu, toxické látky a prostředí [13, 14].

Posuzování biologických účinků vypouštěných odpadních vod na ekosystémy je dnes považováno za relevantní. Dopady na životní prostředí se identifikují pomocí ekotoxikologických testů [15].

Pro účely sjednocení různých způsobů stávající ochrany vod vydal Evropský parlament Rámcovou směrnici vodní politiky (2000/60/ES). Jejím hlavním cílem je zabránit jakémukoliv zhoršení stavu vodních útvarů a chránit a zlepšit stav vodních ekosystémů, včetně přilehlých mokřadů. V současné legislativě je uplatňován emisně-imisní princip, který zohledňuje jak hodnoty ukazatelů zdrojů znečištění, tak i momentální a cílovou kvalitu recipientu. Sledovány jsou vybrané anorganické ukazatele jako CHSK<sub>Cr</sub>, BSK<sub>5</sub>, nerozpuštěné látky, amoniakální dusík, celkový obsah dusíku a celkový obsah fosforu [16, 17].

#### 1.1.3 Léčiva v odpadních vodách

Léčivé přípravky jsou biologicky aktivní a perzistentní látky, které byly uznány jako pokračující hrozba pro stabilitu životního prostředí. Na základě jejich odolnosti vůči

životnímu prostředí lze léčiva rozdělit na látky lehce odbouratelné (např. kyselina acetylsalicylová), látky stálé a hydrofilní (benzafibrát) a látky stálé a lipofilní (ofloxacin). O příslušnosti látky k jedné ze skupin rozhoduje souhrn jejích fyzikálně-chemických vlastností (rozpuštěnost,  $K_{OW}$ ,  $pK_a$  a Henryho konstanta) [18].

Dle zákona č. 378/2007 Sb. o léčivech a o změnách některých souvisejících zákonů (zákon o léčivech), ve znění pozdějších předpisů §2 odst. 1 se definuje léčivý přípravek takto:

*„Léčivým přípravkem se rozumí*

*a) látka nebo kombinace látek prezentovaná s tím, že má léčebné nebo preventivní vlastnosti v případě onemocnění lidí nebo zvířat, nebo*

*b) látka nebo kombinace látek, kterou lze použít u lidí nebo podat lidem, nebo použít u zvířat či podat zvířatům, a to buď za účelem obnovy, úpravy či ovlivnění fyziologických funkcí prostřednictvím farmakologického, imunologického nebo metabolického účinku, nebo za účelem stanovení lékařské diagnózy [19].“*

Celosvětová spotřeba léčiv je velká a neustále roste. Jen na území Evropské unie se v humánní medicíně používá asi 3 000 různých farmaceutických přípravků. Velké množství léků, jako jsou antibiotika a protizánětlivé látky, je rovněž využíváno i ve veterinární medicíně. V Anglii, Německu a Austrálii dosahují množství nejčastěji užívaných léčivých přípravků až stovek tun ročně. Wise v roce 2002 odhadoval spotřebu antibiotik v celosvětovém měřítku mezi 100 až 200 000 tunami ročně [20, 21].

V roce 2017 bylo v České republice do lékáren, zdravotnických zařízení a prodejcům vyhrazených léčiv dodáno 262,48 milionů balení léčivých přípravků. Počet definovaných denních dávek tak dosáhl 6 674,56 milionů. Finanční hodnota distribuovaných léčivých přípravků činila 67,87 miliardy Kč [22].

Výskyt léčiv v odpadních vodách je, dle programu EU Poseidon, který je zaměřen na posuzování technologií odstraňování farmak a výrobků pro osobní hygienu v čistírnách pitné a splaškové vody, v přímé souvislosti s jejich prodaným množstvím. Program Poseidon se zabývá i hodnocením schopností vyspělých technologií úpravy odpadních vod, které se zavádějí s cílem snížit objem léčiv vypouštěných na odtoku z čistíren odpadních vod [23].

Do životního prostředí se léčiva dostávají z různých zdrojů, z nichž nejvýznamnější je exkrece léčiv a jejich metabolitů pacienty. V závislosti na rozpustnosti ve vodě se pak tyto kontaminanty dostávají do odpadních vod, a to především v moči, v menší míře se biologicky aktivní látky a produkty jejich metabolické přeměny vylučují stolicí (látky lipofilní povahy) [24, 25].

Značné koncentrace léčiv obsahují i odpadní vody z nemocnic, dále pak odpadní vody z průmyslové výroby a průsaky odpadních vod ze skládek. Tyto odpadní vody se dostávají na čistírnu odpadních vod, kde ale nejsou veškerá léčiva dostatečně odstraněna a přecházejí dále do recipientu. Mohou tak působit na říční biocenózu a transportovat se do dalších částí ekosystému, nelze proto vyloučit ani kontaminaci podzemních vod a pitných zdrojů. Na odtocích z čistíren odpadních vod jsou obecně koncentrace léčiv v řádu  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  až  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , v řekách, jezerech a mořské vodě okolo  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Může docházet i ke kontaminaci zemědělských ploch a následnému průniku léčiv a jejich metabolitů do potravních řetězců, a to pokud

se stabilizované čistírenské kaly využívají jako hnojivo. V suchých oblastech, kde není zajištěn dostatek srážek, je možné využívat vyčištěnou odpadní vodu k závlahám. Při takovém využití odpadní vody je nutné získat povolení místních orgánů a musí být zajištěna kontrola vlivů na životní prostředí. Vyčištěná odpadní voda musí být před aplikací na zemědělskou půdu rovněž řádně předupravena (např. dezinfekce UV zářením) [18, 24, 26].

Léčiva do životního prostředí nevstupují pouze prostřednictvím exkrementů lidí, ale i zvířat. Tato skutečnost je důležitá zejména u chovů hospodářských zvířat, protože se statková hnojiva dále používají k hnojení polí. Veterinární léčiva, případně jejich metabolity, se pak mohou uvolňovat do půdy a tak se dostat i do povrchových a podpovrchových vod. Do akvatických ekosystémů se léčiva mohou dostávat i přímo prostřednictvím prostředků určených k léčbě ryb [24].

Ve vyspělých státech je značná část odpadních vod čištěna na čistírnách odpadních vod, ale stávající klasické komunální ČOV nebyly konstruovány primárně k odstranění léčiv, proto v některých případech vykazují téměř nulovou účinnost. Ternes sledoval odstranění vybraných léčivých přípravků na ČOV blízko Frankfurtu nad Mohanem. Zjistil, že účinnost jejich odstranění je značně variabilní od 96 % pro propranolol do 7 % pro karbamazepin. Obecně bylo odstraněno více než 60 % léčiv zjištěných na přítoku [23, 27].

Děje vedoucí k odstranění xenobiotik z odpadních vod jsou dvojího druhu – sorpční procesy a degradační procesy (biotické a abiotické). Abiotickou degradaci, jako je fotolýza a hydrolýza, lze považovat za hlavní cestu, která vede k odstranění léčiv ve vodách. Rozlišuje se přímá fotolýza pomocí slunečního záření a radikálový rozklad. V běžných evropských ČOV se při eliminaci farmak uplatňuje sorpce na aktivovaný kal. Biodegradace, tj. úplné rozložení léčiv, nebo jejich částečná transformace na degradační produkty, využívá mikrobiální aktivity aktivovaného kalu. Protože však není stávající systém čištění odpadních vod pro odstranění farmak dostatečný, hledají se nové metody a přístupy, např. chemická oxidace, membránové metody, využití aktivního uhlí či kořenových čistíren odpadních vod [18].

## **2.2 Ekotoxikologické hodnocení odpadních vod**

Ekotoxikologie je poměrně mladou mezioborovou vědní disciplínou, která spojuje poznatky chemie životního prostředí, toxikologie, ekologie a biologie. Jako o samostatném vědním oboru se o ekotoxikologii hovoří až od konce 60. let 20. století [28].

Počátky hodnocení dopadů lidské činnosti na životní prostředí se objevují v období průmyslové revoluce, tj. kolem roku 1850. Vůbec první sledovanou matricí byly odpadní vody. První test akutní toxicity provedli Penny a Adams roku 1863 při zkoumání průmyslové odpadní vody. Následovali je Weigelt, Saare a Schwab roku 1885. První standardní metodu pro posouzení ekotoxicity vodních ekosystémů publikoval v roce 1945 Hart [29].

Cílem oboru je poznat důsledky interakcí živých organismů s chemickými látkami, které mohou být toxické, v prostředí na všech úrovních. Získané poznatky pak ekotoxikologie využívá k racionální ochraně živých organismů, jejich populací, společenstev a ekosystémů před chemickým znečištěním. Další oblastí zájmu je vývoj metod, které umožňují charakterizovat vliv látek na organismy životního prostředí [28, 30].

Při hodnocení toxicity odpadních vod má význam určení toxicity surové odpadní vody, dále testování toxicity během aktivace při čištění, testování vody po jednotlivých stupních čistírenského procesu a také posouzení toxicity po vyčištění, před vypuštěním do recipientu. Porovnáním ekotoxicity vody na přítoku a na odtoku je možné určit účinnost čištění a posoudit, zda je snížení toxicity po vyčištění uspokojivé. O nejvýznamnějším snížení toxicity vypovídá toxicita po jednotlivých stupních čištění. Tyto údaje mají vliv na volbu čistírenských technologií, případně na zavedení opatření, která vedou ke zvýšení účinnosti čistírny odpadních vod [14, 31, 32].

### 2.2.1 Biotesty používané k posouzení ekotoxicity odpadních vod

Hlavním cílem ekotoxikologických biotestů je stanovení limitní koncentrace toxických látek, při které je ještě možný život testovacích organismů. Při hodnocení odpadních vod jsou vzhledem k testované matici ekologicky relevantní akvatické biotesty.

Nejpoužívanější jsou biotesty první generace, tzv. klasické (standardní) biotesty s konvenčními metodikami. Jsou založeny na akutních testech toxicity na organismech chovaných v laboratoři (bakterie, řasy, bezobratlí, ryby). Výhodou testů první generace je vysoká reprodukovatelnost a porovnatelnost výsledků, jsou však zaměřené především ke stanovení akutních účinků a jejich výpovědní hodnota je omezená.

Biotesty druhé generace, tzv. alternativní testy a mikrobiotesty, využívají minimální množství objemů potřebných pro testování a kladou minimální požadavky na laboratorní prostory i vybavení. Tyto testy jsou komerčně dostupné, poměrně levné a rychlé na realizaci (vyznačují se např. i zkrácením inkubační doby). Původně byly pouze vylepšením testů první generace, ale postupně docházelo k jejich standardizaci, a proto jsou dnes některé alternativní biotesty běžnou součástí sad biotestů. Alternativní metody testování zahrnují testy *in vivo* na organismech, testy *in vitro* na tkáních, popř. buňkách, a počítačové modely *in silico*.

Třetí generaci biotestů představuje využití tzv. biomarkerů, testy čtvrté generace využívají biosondy [14, 32].

Toxicitu surových odpadních vod lze hodnotit pomocí testů akutní toxicity. Pro rychlou detekci lze využít standardní i alternativní screeningové metody, např. bakteriální bioluminiscenční test na bakteriích *Vibrio fischeri* nebo embryolarvální testy toxicity. Ke zjištění případné toxicity v aktivaci lze využít test chronické inhibice vložkovitých bakterií, měření respirační aktivity kalu a testy na prvocích.

Na základě hodnocení toxicity vyčištěných odpadních vod je možné určit účinnost čistírenského procesu, případně posoudit možný negativní vliv odtoků z čistíren na recipient. Pro tento účel je vhodné využít jak akutní, tak i subchronické a chronické testy toxicity. V praxi doposud převládá využití standardizovaných testů 1. generace a alternativních metod (test na *V. fischeri*) a mikrobiotestů [32].

Při zobecňování získaných informací je důležité postupovat velmi opatrně, protože toxicita určité látky může být pro různé organismy odlišná. Ke zvýšení objektivity testování se často používá soubor různých, vhodně zvolených druhů organismů, a to vždy se zástupci různých trofických úrovní (producenti, konzumenti, destruenti). Skupina testovacích organismů, která je použita pro testování toxicity se označuje jako baterie (sada) testů toxicity. Testovací organismy reprezentují důležité části ekosystémů s možnou rozdílnou citlivostí k různým

látkám, pro stanovení ekotoxicity jsou rozhodující výsledky testu nejcitlivěji reagujícího organismu [14, 33].

Volba testovacího organismu by měla zohledňovat následné využití vyčištěné odpadní vody. Největší význam při vypouštění vody do recipientu mají proto biotesty prováděné na vodních organismech.

Obvykle používanými testy toxicity odpadních vod jsou testy na bezobratlých *Daphnia magna*, *Paracentrotus lividus*, *Sphaerechinus granularis* a *Artemia salina*, na rostlinách a řasách *Scenedesmus subspicatus*, *Selenastrum capricornutum*, *Dunaliella tertiolecta* a *Lactuca sativa*, na mikroorganismech *Pseudomonas*, *Vibrio fischeri* a bakteriích aktivovaného kalu a na rybách *Brachydanio rerio*, *Oncorhynchus mykiss* [34].

### 2.2.2 Posouzení ekotoxicity odpadních vod

Technická norma TNV 75 7768 stanovuje postup určení hlavní složky odpadních vod, která způsobuje jejich negativní účinky, pomocí toxikologických stanovení. Nejprve dochází k odběru vzorků vody. Pro orientační stanovení se provádí jednorázové odběry, pokud má být zachycen vliv daného technologického kroku na toxicitu odpadních vod, jsou vzorky odebírány v časové závislosti na technologii produkce. Pro modelování dlouhodobého vlivu odpadních vod na recipient se odebírají směsné vzorky (12- nebo 24hodinové). Po odběru je vzorek za nízké teploty dopraven do laboratoře, kde je co nejdříve analyzován, případně se uchovává za teploty 4 °C, nejvhodnější je jeho zamražení. Je nutné experimentálně ověřit vliv způsobu uchování vzorku na jeho biologické účinky (toxické nebo inhibiční vlastnosti), dojde-li k jejich změně, je nutné zvolit vhodnější způsob uchování vzorku.

Nejprve se provádí testy akutní toxicity neupravené odpadní vody. Vhodnými testovacími organismy jsou *V. fischeri*, jednobuněčné zelené řasy, *D. magna* nebo *B. rerio*. Organismus, který během testu akutní toxicity surové odpadní vody projevil nejvyšší citlivost na biologické účinky zkoušené odpadní vody, je dále použit ke stanovení hlavní složky nebo vlastnosti, způsobující negativní účinek odpadních vod. Dále se hodnotí vliv nerozpuštěných látek odstraněných filtračními prostředky přes filtrační papír, vliv pH, kovů, oxidačních činidel, organických látek a vliv spontánních změn s časem, ke kterým v odpadních vodách dochází následkem chemických reakcí, nebo vlivem bakterií. Hlavní složku nebo vlastnost odpadní vody, která způsobuje její negativní účinky pro vodní organismy, indikuje úprava, po níž dojde k největšímu snížení toxicity v porovnání s výsledky zkoušek s neupravenou vodou [13].

Metodou stanovení toxického rizika povrchových vod se zabývá technická norma TNV 75 7231. V normě jsou popsány metody pro stanovení stupně toxického rizika anorganického i organického znečištění. Nejprve je odebráno dostatečné množství vzorku, který se následně zpracuje v co nejkratší době, skladován je při teplotě do 4 °C.

V první části vzorku povrchové vody je běžnými postupy stanoven obsah kovů, ke stanoveným hodnotám se následně přiřadí stupně toxického rizika. Výsledný stupeň toxického rizika pro anorganické znečištění daného vzorku povrchové vody se určí jako nejprůzračnější hodnota stupně všech daných hodnot u jednotlivých kovů.

Ve druhé části vzorku je provedeno zahuštění organických látek ze vzorku povrchové vody, kdy se nejprve organické znečištění adsorbuje na vhodné sorbenty a následně se provede extrakce. Po odpaření extrakčního činidla je získán koncentrát organického



znečištění. Zahuštěná směs je podrobena zkoušce akutní toxicity na bakteriích *V. fischeri*, jako doplňkové je vhodné zařadit další zkoušky s malými objemy roztoku (na řasách, na vodních korýších). Výsledky se vyjadřují jako hodnota pT dle rovnice:

$$pT = \lg(T/100), \quad (1)$$

kde T udává, kolikrát bylo znečištění zředěno ( $1/x$ ), nebo zahuštěno ( $x$ ) k tomu, aby bylo dosaženo hodnoty EC20.

Výsledný stupeň toxického rizika povrchové vody je určen jako nejpriznivější hodnota ze zjištěného stupně toxického rizika jak anorganického, tak organického znečištění [35].

## 2.3 Pokročilé oxidační procesy

Sanační technologie pro čištění odpadních vod, popř. vod kontaminovaných, zaznamenaly rychlý rozvoj. Společným a často se vyskytujícím požadavkem, jenž podmiňuje průmyslovou aplikaci dané technologie, je schopnost odbourávat toxické a často též perzistentní organické polutanty, které často přímo deaktivují biologický stupeň tvořící nedílnou součást většiny čistíren odpadních vod. Vývoj účinných oxidačních procesů vedl ke vzniku samostatné skupiny oxidačních technik označovaných jako pokročilé oxidační procesy (AOP, advanced oxidation processes) [11]. Tyto procesy se řadí mezi radikálové chemické reakce. Jsou známy a používány od konce 19. století, první průmyslová aplikace byla provedena v polovině 20. století pro oxidaci fenolu a jeho derivátů v průmyslové odpadní vodě [36].

AOP byly definovány jako procesy úpravy vody zahrnující vstupní energii (chemickou, elektrickou nebo radiační), jejímž dodáním do vodní fáze dojde ke vzniku vysoce reaktivních radikálových meziproduktů, které velmi rychle atakují přítomné sloučeniny. Většina pokročilých oxidačních procesů pro úpravu odpadních vod je založena na produkci hydroxylových radikálů jako iniciátorů oxidace [37]. Atak OH radikálů na organický substrát je velice rychlý a vyznačuje se nízkou selektivitou (předpoklad pro široké využití AOP při předúpravě průmyslových odpadních vod s obsahem toxických organických látek). Během chemické úpravy odpadních vod pomocí pokročilých oxidačních procesů může dojít k úplné mineralizaci polutantů na oxid uhličitý a anorganické sloučeniny, nebo přinejmenším na jejich přeměnu na méně škodlivé produkty [38].

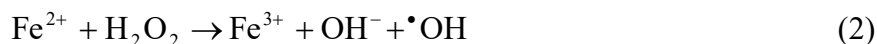
Pokročilé oxidační procesy zahrnují několik kroků. Nejprve dochází k tvorbě silného oxidačního činidla (např. hydroxylových radikálů). Následuje reakce oxidačního činidla s organickou sloučeninou ve vodním prostředí za vzniku biologicky rozložitelných meziproduktů. Jejich reakcí s oxidačním činidlem dochází k mineralizaci (za vzniku vody, oxidu uhličitého a anorganických solí) [39].

Pokročilé oxidační procesy jsou energeticky úsporné (probíhají za normální teploty a tlaku) a variabilní (hydroxylové radikály lze generovat různými chemickými reakcemi). Nevýhodou je vysoká cena činidel pro tvorbu OH radikálů, proto je vhodné kombinovat AOP s biologickými metodami čištění odpadních vod [11]. Právě proto, že náklady těchto metod jsou relativně vysoké a přímo souvisí s efektivitou a provozní dobou procesů, je třeba optimalizovat jejich začlenění do procesu čištění odpadních vod. Použití více typů AOP podporuje rychlost oxidace organických látek. Pokud polutanty obsažené v odpadní

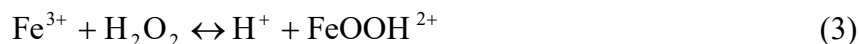
vodě vykazují různé úrovně reaktivity vůči různým pokročilým oxidačním procesům, lze použité AOP uspořádat sekvenčně. Pokročilé oxidační procesy lze rovněž zařadit ještě před biologický stupeň čištění, což vede ke zvýšení biologické rozložitelnosti a snížení toxicity odpadních vod [39].

### 2.3.1 Fentonova oxidace

Je to nejstarší proces AOP. V roce 1890 H. J. H. Fenton objevil oxidaci činidlem obsahujícím ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a peroxid vodíku.



Ionty  $\text{Fe}^{2+}$  reagují s nadbytkem peroxidu vodíku za tvorby iontů  $\text{Fe}^{3+}$ , které jsou dále peroxidem vodíku rozkládány za vzniku hydroxylových radikálů potřebných pro další reakci.



Významným přínosem reakce pro chemickou předúpravu průmyslových odpadních vod je úspěšná oxidace organických halogenovaných látek (PCB, chlorfenoly, alifatická chlorovaná rozpouštědla). Reakce je neselektivní, nenáročná na technologické vybavení a potřebné chemikálie jsou relativně levné, snadno dostupné a z hlediska zátěže pro životní prostředí neškodné. Samotné oxidaci předchází úprava pH takto ošetřované vody pomocí vápenného mléka. Vysrážené soli se oddělují sedimentací či filtrací.

Se vzrůstajícím využitím Fentonovy oxidace došlo ke vzniku jejích modifikací, např. procesy využívající jako katalyzátor železo v jiném oxidačním stupni ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), jiné kovy (Cu, Ti, Cr, Co), popř. jiný zdroj radikálů ( $\text{HOCl}$ ), foto-Fentonova a elektro-Fentonova reakce [11].

Foto-Fentonova reakce využívá UV záření, případně sluneční záření, k redukci iontů  $\text{Fe}^{3+}$  zpět na formu  $\text{Fe}^{2+}$ , což vede k velkému snížení množství odpadního kalu. Degradace organických produktů je zvýšena přidáním UV záření o vlnové délce větší než 300 nm [37].



Během elektro-Fentonovy reakce je peroxid vodíku vyráběn elektrochemicky katodickou redukcí rozpuštěného kyslíku na uhlíkové elektrodě. Tento proces je však drahý a k převodu média na vodič je někdy nutné přidání solí [37].

### 2.3.2 Fotolýza UV zářením

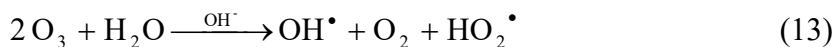
Jedná se o přímou fotooxidaci organických látek UV zářením (systém UV/O<sub>2</sub>). Organická molekula se po absorpci záření dostává do excitovaného stavu C\*, následně dochází k přechodu excitovaného elektronu do základního stavu přenosem ze substrátu na molekulární kyslík a k následné rekombinaci radikálových iontů, hydrolýze radikálových kationtů nebo homolýze vazby uhlík-halogen za vzniku radikálů, které dále reagují s kyslíkem.



Nejběžnější využití UV záření v úpravě vody je jako primární dezinfekční prostředek při odstraňování patogenů. Použití pro přímou fotooxidaci organických látek ve vodním prostředí je velmi omezené, zvláště proto, že cílové organické látky, které mají být rozloženy, musí účinně absorbovat UV záření potřebné pro fotodisociaci, aniž by došlo k jeho pohlcení konkurenčními absorbenty. Zejména voda významně absorbuje záření z vakuové oblasti UV záření. Nicméně i přes to nachází fotolýza polutantů pomocí UV záření uplatnění, a to v případech, kdy reakce OH radikálů probíhají velmi pomalu (např. u halogenovaných alifatických uhlovodíků) [11, 37].

### 2.3.3 Oxidace ozonem

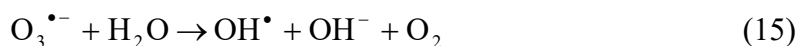
Ozon je velmi silným oxidačním činidlem, reaguje prakticky se všemi oxidovatelnými sloučeninami, které jsou přítomny ve vodě – je neselektivní. Ozon může oxidovat organickou látku přítomnou ve vodě buď přímo (v kyselém prostředí, ve srovnání s oxidací OH radikály je relativně pomalá), nebo pomocí hydroxylových radikálů, které vznikají při jeho rozkladu v neutrálním nebo bazickém prostředí [11].



Ozon je uznáván jako nejúčinnější prostředek oxidace ve vodárenství, lze jej doplnit dávkou peroxidu vodíku (peroxonová technologie) nebo UV zářením za účelem velice rychlé a masivní oxidace s výraznější spoluúčastí hydroxylových radikálů. Další možností jak urychlit oxidaci ozonem je použití homogenní nebo heterogenní katalýzy [11, 40].

### 2.3.4 Peroxon (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Hydroxylové radikály, které jsou generovány přidávkem peroxidu vodíku pro podporu rozkladu ozonu, vznikají na základě rozkladu O<sub>3</sub> konjugovanou bází – hydrogenperoxidem HO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Současně vzniká radikálová forma ozonu O<sub>3</sub><sup>•-</sup>. Ta rychle reaguje s vodou za vzniku hydroxylového radikálu [40].



### 2.3.5 Fotolýza ozonu ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )

Ozon snadno absorbuje UV záření při vlnové délce 254 nm. Využívají se běžné nízkotlaké rtuťové výbojky, které produkují více než 80 % své energie právě při této vlnové délce. Fotolýza ozonu probíhá ve dvou krocích – nejprve dojde k homolýze ozonu indukované UV zářením a následně k reakci excitované molekuly kyslíku s vodou za vzniku  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako meziproduktu, který se dále rozkládá za vzniku hydroxylových radikálů.

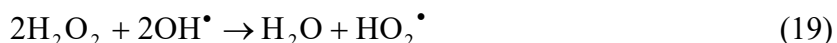
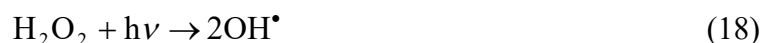


Fotolýza ozonu je nákladným způsobem pro získání peroxidu vodíku a jeho následnou fotolýzu na hydroxylové radikály. Navíc absorpce  $\text{H}_2\text{O}_2$  při vlnové délce 254 nm snižuje výtěžek  $\text{OH}$  radikálů. Absorpční schopnosti  $\text{H}_2\text{O}_2$  je možné snížit použitím záření o nižší vlnové délce [40].

Přidáním peroxidu vodíku do procesu  $\text{O}_3/\text{UV}$  dochází k urychlení rozkladu ozonu a tak i k urychlení vzniku hydroxylových radikálů. Tento proces je však velmi drahý [37].

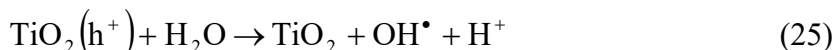
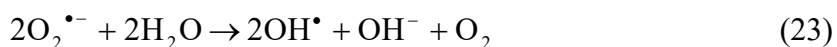
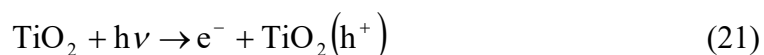
### 2.3.6 Fotolýza ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

Pokud jsou organické polutanty ve vodě rozpustné, koncentrace peroxidu vodíku je větší než 0,1 % a je použit zdroj UV záření s vlnovou délkou menší než 280 nm, představuje fotolýza za přítomnosti peroxidu vodíku vysoce účinný oxidační proces. Při splnění uvedených podmínek se peroxidové vazby homolyticky štěpí a vznikají dva molární ekvivalenty  $\text{OH}^{\bullet}$ . Hydroxylové radikály zanikají atakem další molekuly  $\text{H}_2\text{O}_2$  za vzniku superoxidového radikálu  $\text{HO}_2^{\bullet}$  [11].



### 2.3.7 Fotokatalytická oxidace ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ )

Katalyzátorem při fotokatalytické oxidaci je oxid kovu zvyšující oxidační účinek kyslíku. Jako nejvhodnější se dosud jeví oxid titaničitý, který se vyznačuje při nízké ceně vysokou stabilitou a účinností. Ozářením  $\text{TiO}_2$  vzniká elektronový pár a vakance. Katalyzátor tedy produkuje elektrony, které pak redukují ve vodě rozpuštěné ionty kovů a kyslík, který se přitom mění na superoxidový radikál. Povrch katalyzátoru s aktivovanými elektronovými vakancemi následně adsorbuje  $\text{H}_2\text{O}$  nebo  $\text{OH}^-$  ionty a dochází k produkci hydroxylového radikálu [11].



### 2.3.8 Další metody AOP

Jednou z dalších metod pokročilých oxidačních procesů je sonolýza. Tvorba hydroxylových radikálů za použití ultrazvuku je způsobena vysokou teplotou a tlakem uvnitř bublin, jež jsou ultrazvukem generovány. Tyto podmínky jsou natolik extrémní, že jsou schopny rozbít molekuly vody a produkovat radikály. Obecně platí, že tento typ AOP snižuje potřebné náklady, ale pouze do doby, kdy je třeba použít ozařování. Technologii je možné kombinovat s jinými pokročilými oxidačními procesy, její vývoj je však v počáteční fázi. Dalšími metodami pokročilých oxidačních procesů jsou elektrochemická oxidace, anodická oxidace, katalytická ozonizace a heterogenní fotokatalýza [37].

## 2.4 Využití pokročilých oxidačních procesů při čištění odpadních vod

Jednou z hlavních priorit moderní společnosti je ochrana a zachování přírodních zdrojů. Voda je jedním z nejcennějších zdrojů a je tedy nutné ji recyklovat. Jednou z nejúčinnějších metod úpravy odpadních vod s obsahem organických polutantů jsou pokročilé oxidační procesy. Využívají se při čištění odpadních vod s obsahem látek, které se vyznačují vysokou chemickou stabilitou anebo nízkou biologickou rozložitelností [41].

### 2.4.1 Příklady využití pokročilých oxidačních procesů

V následující kapitole jsou uvedeny příklady studií, které se zabývaly použitím pokročilých oxidačních procesů při čištění odpadní vody.

#### 2.4.1.1 Využití fotokatalytické oxidace

Během procesu fotokatalytické oxidace dochází k absorpci UV záření polovodičem  $\text{TiO}_2$  za tvorby hydroxylového radikálu. Tento proces je při čištění odpadních vod hojně využíván. Hlavními výhodami je možnost využití fotokatalyzátorů a slunečního záření, dále pak nízká cena  $\text{TiO}_2$  [42].

Fotokatalytická oxidace byla použita například pro úpravu zředěných odpadních vod z olivového mlýna. Po 24 h došlo k odstranění 94 % fenolických sloučenin (sloučeniny cílené technikou), zbylých 6 % detekovaných Folinovým činidlem se pravděpodobně nachází na povrchu makromolekulárních struktur, a proto způsobuje mnohem nižší toxicitu anebo znečištění. Došlo i k degradaci 57 % barviv a 22 % sloučenin způsobujících chemickou spotřebu kyslíku [43].

Jiná studie se zabývala fotokatalytickou degradací azoreaktivního textilního barviva Direct Red 23. Na míru degradace měla velký vliv volba optimálních podmínek. Nejlepších

výsledků bylo dosaženo při hodnotách pH 2. Rychlost rozkladu barviva se pak zvyšovala s koncentrací suspenze  $\text{TiO}_2$  až na  $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , s dalším zvyšováním koncentrace suspenze docházelo k poklesu rychlosti rozkladu [44].

Ve studii Zhanga a Zhoua byl pozorován výskyt a odstranění chemikálií narušujících endokrinní systém v čistírně odpadních vod Horsham, West Sussex, Velká Británie. Na přítoku byly detekovány jak syntetické, tak přírodní endokrinní disruptory. Účinnost jejich odstranění za použití tradičních procesů čištění odpadních vod se pohybuje v rozmezí 59 % až 100 %. Studie prokázala, že odstranění těchto sloučenin pomocí fotokatalytické oxidace je účinnější než využití samotného slunečního záření [45].

#### **2.4.1.2 Využití fotolýzy**

Proces zahrnuje injektáž a míchání peroxidu vodíku následované reaktorem vybaveným UV světlem (200 – 280 nm). UV záření slouží k rozštěpení vazby O-O v molekule  $\text{H}_2\text{O}_2$  a vytváří hydroxylový radikál. Nevýhodou je, že jako zdroj UV záření není možné použít sluneční záření, navíc peroxid vodíku má špatnou absorpční charakteristiku, což lze řešit použitím speciálních reaktorů [42].

Metoda je hojně využívána k odstranění barviv. Využití této metody uvádí studie Rezaee a kol., která se zabývala odstraněním barviva Reactive Blue 19. Experimentální výsledky ukazují, že fotolýza může být za optimálních provozních podmínek vhodnou metodou pro odstranění daného barviva z odpadních vod textilního průmyslu. Rychlost odstranění barviva byla významně ovlivněna volbou pH, použitým UV zářením, množstvím použitého  $\text{H}_2\text{O}_2$  a počáteční koncentrací barviva. Roztok byl zcela odbarven při optimální dávce peroxidu vodíku  $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  za použití nízkotlaké rtuťové výbojky UV-C lampy (55 W) za méně než 30 min. Rychlost odbarvení lineárně rostla s dávkou UV záření a nelineárně pak s počáteční koncentrací  $\text{H}_2\text{O}_2$  [46].

#### **2.4.1.3 Odstranění léčivých látek pomocí AOP**

V posledních letech stále vzrůstá zájem o odstranění léčivých přípravků z vody pomocí pokročilých oxidačních procesů. Je tomu tak proto, že AOP jsou obecně schopny zničit specifický léčivý přípravek (tento proces nemusí být ale doprovázen úplnou mineralizací dané sloučeniny). V některých případech jsou vedlejší produkty mineralizace biologicky odbouratelné a méně toxické než původní substrát, což znamená, že následná biologická degradace je proveditelná. Populární jsou procesy heterogenní fotokatalýzy s polovodiči, ozonizace a Fentonova reakce v různých modifikacích [47].

Většina studií byla zatím provedena s modelovými vodními roztoky a povrchovými vodami. Odpadní vody z čistíren odpadních vod a farmaceutických průmyslových jednotek mají zatím méně pozornosti. Studie, kterou provedl Calza a kol., se zabývala odstraněním diclofenacu z vodní matrice tvořené destilovanou vodou. V jiné studii odstraňoval Abellan a kol. sulfamethoxazol pomocí fotokatalytické oxidace za použití  $\text{TiO}_2$  rovněž z destilované vody. Tu jako vodní matici použil i Andreozzi a kol., k odstranění kyseliny klofibrové pomocí ozonizace a systému UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  [48–50].

Nejčastěji testovanými léčivými látkami jsou diclofenac, karbamazepin, sulfamethoxazol, kyselina klofibrová a  $17\beta$  – estradiol.

V závislosti na vlastnostech odpadní vody a polutantech, které mají být z vody odstraněny, lze AOP použít buď samostatně, nebo v kombinaci s jinými fyzikálně-chemickými a biologickými procesy. Spojení technologií vede ke zlepšení jejich účinnosti [47].

Comninellis a kol., uvádí, že pokročilé oxidační procesy lze použít jako stupeň předúpravy následovaný biologickým stupněm čištění. Předúprava pomocí AOP vede ke zvýšení biologické rozložitelnosti znečištění a snížení jeho toxicity [51]. Mantzavinos poukazuje na možnost využití biologického předčištění před samotnou chemickou oxidací, a to například u odpadních vod, které obsahují snadno biologicky odbouratelné frakce. Ty pak při následné chemické oxidaci nekonkurují oxidačnímu činidlu [52].

Diclofenac patří do skupiny nesteroidních protizánětlivých látek (NSAIDs – nonsteroidal antiinflammatory drugs). Používá se k léčbě zánětlivých a bolestivých onemocnění revmatického a nereumatického původu. I když bylo prokázáno, že diclofenac je rychle degradován přímou fotolýzou za normálních podmínek, je stále jednou z nejčastěji zjištěných sloučenin ve vodním ekosystému [48, 53]. Způsobem, vhodným k odstranění diclofenacu, je využití Foto-Fentonovy reakce. Perez-Estrada a kol., zvolil počáteční koncentraci diclofenacu  $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , matricí byla pitná voda. Diclofenac byl Foto-Fentonovou reakcí rozložen za méně než 60 minut, k úplné mineralizaci pak došlo po 100 min ozařování vzorku [53]. Jiná studie se zabývala odstraněním diclofenacu pomocí techniky ozonizace a využití UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Diclofenac byl detekován v mnoha vzorcích z výtoků z ČOV, ve vodách řek a jezer. Oba systémy, O<sub>3</sub> i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se ukázaly jako účinné pro vyvolání degradace diclofenacu. Úplné přeměny chloru na chloridové ionty a stupně mineralizace 32 % při využití O<sub>3</sub> a 39 % za použití UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bylo dosaženo po 90 minutách [54].

Studie Calza a kol., se zabývala odstraněním diclofenacu pomocí fotokatalytické oxidace za použití TiO<sub>2</sub>. Počáteční koncentrace diclofenacu byla  $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Experimenty byly prováděny při jednotné koncentraci TiO<sub>2</sub>  $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , po 60 min, kdy vzorky byly ve tmě vystaveny záření s průměrnou intenzitou ozáření  $750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  za použití 1 500 W xenonové lampy. Částice TiO<sub>2</sub> byly odstraněny pomocí polymerních membránových filtrů o velikosti  $0,45 \mu\text{m}$ . Úplná mineralizace vzorků nastala za 60 min. Během této studie byla rovněž pomocí bakteriálních testů na *V. fischeri* hodnocena toxicita ozářených vzorků. Inhibice luminiscence byla zaznamenána 5 a 15 minut po zahájení inkubace při 15 °C. Počáteční toxicita roztoku diclofenacu vykazovala 24% inhibici, která po pěti minutách ozáření vzrostla o 38 %. Největší toxicitu vykazovaly vzorky po 20 minutovém ozařování. Po 40 minutách ozařování však došlo ke snížení toxicity, kdy inhibice luminiscence nabývala hodnot nižších než 1 %. Byla tak prokázána jak účinnost fotokatalytického procesu při detoxikaci ozařovaného vzorku, tak možný vznik toxičtějších intermediátů [48].

Pomocí tohoto typu AOP lze z vody odstranit i karbamazepin. Studie Dolla a Frimmela prokázala odstranění 75 % této léčivé látky během 9 min. Počáteční koncentrace karbamazepinu byla  $4,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , testovaná voda pocházela z jezera Hohloh na jihozápadě Německa. Použito bylo  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  oxidu titaničitého jako katalyzátoru, následovalo ozáření 1 000 W xenonovou lampou [55].

V jiné studii zabývající se karbamazepinem byla k jeho odstranění využita ozonizace. Testovaná voda byla odebrána z řeky Detroit, Ontario, Kanada. Počáteční koncentrace karbamazepinu byla v rozmezí  $0,3$  až  $3,8 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ , během ozonizace byl použit ozon

o koncentraci  $1,5 - 2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  jako součást konvenční úpravy pitné vody. K úplnému odstranění karbamazepinu došlo za 20 min [56].

Studie Danta a kol., prokázala, že pomocí ozonizace je možné odstranit i léčivou látku sulfamethoxazol. Počáteční koncentrace testované látky v destilované vodě byla  $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , po přidání ozonu o koncentraci  $0,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  došlo k odstranění 99 % této látky během 60 min [57]. Další studie prokázaly účinnost elektrolýzy při odstranění  $17\beta$  – estradiolu a kyseliny klofibrové [48].

#### **2.4.1.4 Využití AOP na území České republiky**

V České republice jsou pokročilé oxidační procesy zatím využívány především při úpravě pitné vody. Příkladem je úpravna pitné vody v Plzni. Surová voda je zde odebírána z řeky Úhlavy, prochází přes hrubé a jemné česle a je čerpána do objektu chemie, kde se provádí úprava pH pomocí vápenné vody a dávkuje se zde koagulant síran hlinitý. Následně je voda odváděna do dvoupatrových usazovacích nádrží, odsazená voda pak protéká do objektu filtrace. Přefiltrovaná voda natéká do objektu ozonizace, kde je v šesti ozonizačních jednotkách nasycena ozonem a po zdržení v reakčních nádržích přechází do objektu akumulace. Zde je dávkována vápenná voda, oxid uhličitý a chlor. Upravená voda je čerpána do vodojemů a rozváděna ke spotřebiteli. Provoz úpravy vody je plně automatizován s řadou kontinuálních analyzátorů a dálkovým řízením, které je možné z centrálního dispečinku pomocí vizualizačního programu [58].

Odstraněním léčiv z vodní matrice pomocí pokročilých oxidačních procesů se zabývá např. Centrum AdMas. Hlavním cílem současného zkoumání je nalézt nejvhodnější skladbu a kombinaci procesů, které jsou schopné odstranit jednotlivé typy toxických látek, přičemž během degradace původních látek nebude docházet ke vzniku nebezpečného vedlejšího produktu. Důležitou roli hrají též náklady, které musí být z ekonomického i technického hlediska akceptovatelné. V rámci studie Centra AdMas bylo sledováno odstranění makrolidových a sulfonamidových antibiotik, které byly přidány do pitné vody v koncentracích odpovídajících koncentracím těchto látek v odpadních vodách. Takto upravená voda byla čištěna pomocí pokročilých oxidačních procesů (prostá ozonizace, kombinace ozonizace a  $\text{UV}_{254}$  záření, peroxon, kombinace  $\text{H}_2\text{O}_2$  a UV záření) v průtočné pilotní jednotce při různých dávkách přidávaného oxidantu. Účinnost odstranění sledovaných látek byla vyhodnocena z jejich koncentrací před a po experimentu. Byla prokázána schopnost AOP odstraňovat biologicky těžce odbouratelná antibiotická léčiva. Bylo zjištěno, že procesy založené na  $\text{O}_3$  vykazují vyšší účinnost než procesy založené na peroxidu vodíku [59].

## **2.5 Využití biotestů pro hodnocení toxicity odpadních vod po úpravě pomocí AOP**

Během úpravy odpadní vody pomocí technik AOP mohou vznikat meziprodukty a vedlejší produkty, které mohou být více toxické, než původní chemická látka. Konečná toxicita závisí nejen na cílovém kontaminantu a jeho koncentraci, ale také na testovacím organismu, použité technice AOP, jejích podmínkách (koncentrace oxidačního činidla, katalýza, UV záření, aj.) a oxidačních meziproduktech.



Užitečným nástrojem pro hodnocení nebezpečí pokročilých oxidačních procesů, ale i pro stanovení vhodných provozních podmínek, jsou biotesty. Výběr testovacích organismů by měl zohlednit konečné užití ošetřené vody. K hodnocení přítomnosti nízkých, nebo reálných koncentrací cílových kontaminantů nemusí být vždy vhodné akutní testy toxicity [34].

Andreozzi a kol., provedl studii, kdy na roztok šesti léčivých látek (karbamazepin, diclofenac, kyselina klofibrová, sulfamethoxazol, ofloxacin a propranolol) použil vybrané techniky pokročilých oxidačních procesů – ozonizaci, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a fotokatalýzu za použití TiO<sub>2</sub>. U získaných vzorků provedl testy toxicity na řase *Synechococcus leopoliensis* a bezobratlém vířníku *Brachionus calyciflorus* (Rotoxkit<sup>TM</sup>). Nejlepších výsledků dosáhla ozonizace, kdy při použití ozonu došlo k úplnému odstranění všech složek včetně kyseliny klofibrové již po 2 minutách ošetření. Podobných výsledků bylo dosaženo za použití metody UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Během fotokatalýzy TiO<sub>2</sub> byla za 48 h snížena koncentrace každého léčiva o více než 80 %. Před ošetřením vzorku vykazovala řasa *S. leopoliensis* 80% inhibici růstu. Po ošetření metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nebo ozonizací došlo ke kompletnímu odstranění toxicity již po 1 minutě, delší doba ošetření vedla ke stimulaci růstu řasy. U neošetřené vody došlo k 80% inhibici reprodukce pro *B. calyciflorus*. Po ošetření ozonizací došlo k úplné redukci toxicity po 2 minutách, u metody UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> po 5 minutách. Ošetření fotokatalýzou TiO<sub>2</sub> vykazovalo pouze mírné snížení toxicity směsi léčiv (o 9 %) [60].

Jiná studie se zabývala odstraněním mikropolutantů ze vzorků odpadní vody z ČOV Wüeri ve Švýcarsku pomocí pokročilé oxidace technikou ozonizace. Při použití této techniky často dochází k přeměně chemické látky na jinou, ale nedochází k její úplné mineralizaci. Pro zjištění, zda dochází ke snížení estrogenní aktivity ošetřených odpadních vod, byly provedeny testy toxicity s počátečními vývojovými stádii ryb (FELST – fish early life stage toxicity test), tj. test na oplozených rybích jikrách a test na rybích embryích ve stádiu žloutkového vajíčku. Testovány byly vzorky konvenčně čištěné odpadní vody, vzorky OV po ozonizaci a po ozonizaci spojené s pískovou filtrací. Během testu FELST bylo 60 oplodněných vajíček organismu *Oncorhynchus mykiss* exponováno po dobu 65 dní, test na rybích embryích ve stádiu žloutkového vajíčku trval 64 dní. Následně byly ryby usmrceny a byl proveden enzymový imunotest na stanovení vitellogeninu. Byl prokázán dekontaminační účinek ozonizace, kdy bylo zjištěno snížení obsahu vitellogeninu, a tedy snížení estrogenní aktivity odpadní vody. Nicméně se jako nezbytné ukázalo spojení ozonizace s pískovou filtrací, která tvoří bariéru pro toxické vedlejší produkty oxidace. Ty byly pravděpodobně příčinou snížení biomasy a délky těla u ryb vystavených vodě ošetřené ozonem, zpomalení jejich vývoje a zhoršení jejich zdravotního stavu, což mělo za následek jejich vyšší úmrtnost [61].

Stalter a kol., se zabýval porovnáním účinnosti technik ozonizace a filtrace přes aktivní uhlí. Obě tyto techniky poskytují účinné bariéry pro organické kontaminanty. V rámci studie bylo provedeno porovnání toxicity OV zpracovávaných na ČOV Neuss v Německu v poloprovozní úpravně vybavené paralelně ozonizačním stupněm a krokem ošetření pomocí aktivního uhlí zařazeném po konvenčním zpracování aktivovaného kalu. Byly provedeny čtyři různé biotesty na bezobratlých a jeden test na vyšších rostlinách. Hlemýžď *Potamopyrgus antipodarum* vykazoval sníženou reprodukční aktivitu po úpravě technikou

AOP oproti konvenčním postupům, což bylo prokázáno pomocí YES (yeast estrogen screen, screening estrogenní aktivity kvasinek) testu, kdy došlo ke snížení in vitro estrogenní aktivity o 75 %. Test s organismem *Lumbriculus variegatus* odhalil zvýšenou toxicitu po úpravě ozonem v porovnání s konvenčními postupy, tento efekt byl snížen následnou pískovou filtrací. Stejně tak u organismu *Dreissena polymorpha* došlo po ozonizaci ke zvýšení genotoxicity, i tento efekt se podařilo pomocí pískové filtrace odstranit. Při testu inhibice růstu *L. minor* nebyly zjištěny žádné významné rozdíly, stejně tak při testu na organismu *Chironomus riparius*. Nežádoucí účinky po ošetření ozonem jsou pravděpodobně důsledkem tvorby toxických vedlejších produktů oxidační reakce, účinnou bariérou pro tyto sloučeniny je zřejmě biologicky aktivní písková filtrace. Nevýhodou použití aktivního uhlí je jeho cena, která je až o 30 % vyšší, než cena ozonu. Dalším problémem je pak následné zpracování, případně využití kontaminovaného uhlíku [62].

Baresel a kol., testoval využití ozonizace mezi kroky biosedimentace a post-denitrifikace pomocí systému MBBR (moving bed biological reactor, biologický reaktor s pohyblivým ložem). Za účelem hodnocení ozonizace jako pokročilého čistícího kroku k odstranění léčiv a dalších chemických látek, byly provedeny testy s pilotní jednotkou na ČOV v Nykvarnu (Švédsko). Testovacími organismy byly zelené a červené řasy, korýši rodu *Nitocra*, proveden byl AMESův test (test genotoxicity) a kvasinkový test. Při dávkách ozonu  $9,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a  $14,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  nebyl prokázán žádný negativní efekt na testovací organismy, nebylo pozorováno ani zvýšení genotoxicity. Naopak bylo pozorováno snížení estrogenní aktivity z původních  $1,4 \text{ ng EEQ} \cdot \text{l}^{-1}$  na  $0,5 \text{ ng EEQ} \cdot \text{l}^{-1}$  pro ozonaci s dávkou  $9,8 \text{ mg O}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ , po následné denitrifikaci pak na  $0,1 \text{ ng EEQ} \cdot \text{l}^{-1}$ . Po aplikaci ozonu došlo zároveň k významnému poklesu počtu bakterií [63].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavním cílem diplomové práce je posouzení účinnosti pokročilých oxidačních procesů při čištění odpadních vod pomocí testů ekotoxicity. Vzorky testované odpadní vody pocházely z čistírny odpadních vod Modřice. Byly odebírány na přítoku a na odtoku z jednotky AOP.

#### 3.1 Popis technologie čištění ČOV Modřice

ČOV Modřice s kapacitou 513 000 EO, resp. 50 mil. m<sup>3</sup>, slouží k čištění odpadních vod přiváděných kanalizačním systémem z města Brna a širokého okolí (města Kuřim, Modřice, obce Želešice, Česká u Brna, Šlapanice, Bedřichovice, Ostopovice, Moravské Knínice, Lipůvka, Podolí, Ponětovice a Rozdrojovice). Čistírna patří mezi nejvýznamnější zdroje znečištění v rámci celé České republiky.

Čistírenský proces zahrnuje primární sedimentaci, systém oběhové aktivace se střídáním anaerobní, anoxické a oxické zóny se schopností vysoce účinného biologického odstraňování sloučenin dusíku a fosforu, zároveň je zde umožněno i chemické srážení fosforu.

Mechanická fáze čištění odpadní vody začíná hlavním nátokovým objektem, který reguluje přítok do ČOV, do dešťové zdrže a odlehčovací komory s hrubým předčištěním dešťových vod. Následuje lapač štěrku, jemné česle a provzdušňovaný lapák písku vybavený separací tuku, dále voda přitéká do rozdělovacího objektu, kde se rozděluje do šesti usazovacích nádrží o průměru 35 m.

Přečerpání mechanicky vyčištěné vody do aktivačních nádrží je zajištěno mezičerpací stanicí. Biologický stupeň čištění je řešen jako aktivace s předřazenou denitrifikací a anaerobní defosfatací. Přebytný biologický kal se odčerpává z provzdušňované zóny do flotační jednotky kalové linky. Za aktivačními nádržemi následuje šest kruhových dosazovacích nádrží. Množství a kvalita vody, která je odváděna do recipientu (řeka Svratka), jsou sledovány v objektu odtoku.

K zahuštění primárního kalu slouží zahušťovací nádrž vybavená shrabovacím zařízením a pomaloběžným mícháním. K zahuštění přebytečného biologického kalu slouží flotační jednotka. Primární i přebytečný biologický kal jsou následně smíchány v homogenizační nádrži, následně je ohřát na 35 °C a čerpán do vyhnívacích nádrží s mechanickým mícháním. Před odvodněním se vyhnílý kal uskládňuje ve dvou uskladňovacích nádržích. Nakonec je kal odvodněn na odstředivkách na obsah sušiny 25 % a sušen v sušičce, dokud není dosaženo obsahu sušiny 85 – 92 %. Takový kal je uskladněn ve skladu sušeného kalu.

Na čistírně je realizováno i plynové hospodářství. Bioplyn z vyhnívacích nádrží je přiváděn do dvou dvoumembránových plynojemů, přebytečný bioplyn je spalován. Před přivedením na plynové motory je bioplyn zbaven nežádoucích příměsí síry v odsířovacích komorách. Plynové motory slouží ke kogenerační produkci elektrické a tepelné energie, které se následně využívají na provoz ČOV [64].

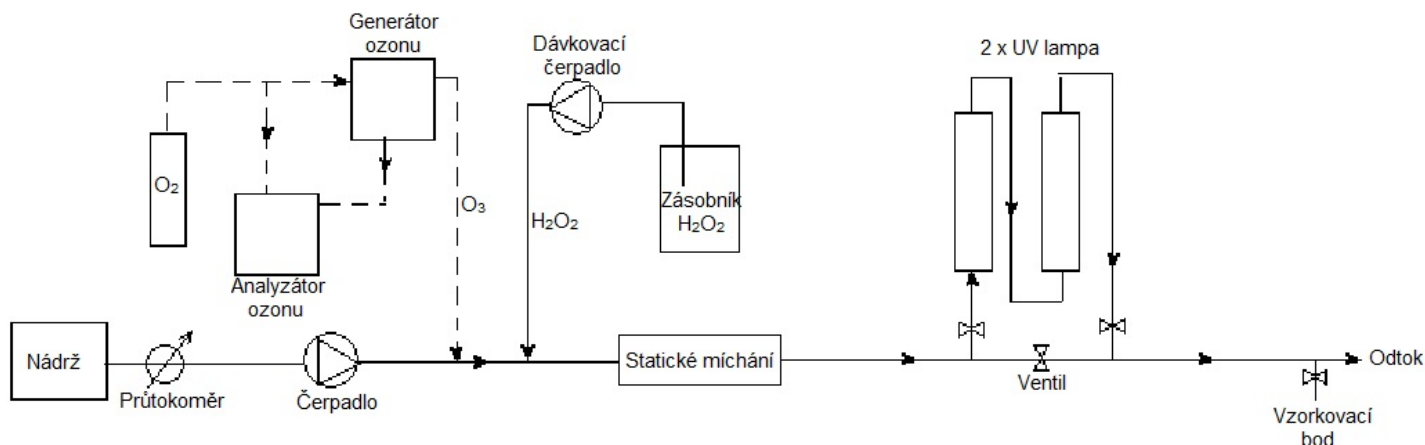
Za biologický stupeň čištění byla zařazena průtočná pilotní jednotka pro pokročilé oxidační procesy. Voda vyčištěná konvenční metodou byla dále vystavena působení jednotlivých technik AOP (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a O<sub>3</sub>/UV).

### 3.2 Použité jednotky AOP

Pro ošetření odpadní vody po biologickém stupni čištění byla využita poloprovozní AOP jednotka a laboratorní AOP jednotka.

#### 3.2.1 Poloprovozní AOP jednotka

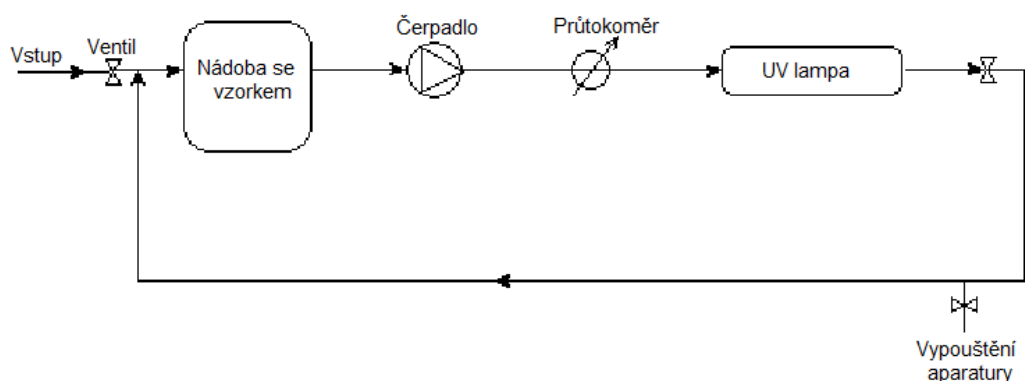
Vzorky z ČOV Modřice byly upraveny na poloprovozní průtočné jednotce pokročilých oxidačních procesů. Použity byly metody  $O_3$  a  $O_3/H_2O_2$ , uvedená jednotka AOP umožňuje i použití metody  $O_3/UV/H_2O_2$ .



**Obrázek 1:** Schéma pilotní jednotky AOP – upraveno dle [75].

#### 3.2.2 Laboratorní AOP jednotka

Vzorek odpadní vody z ČOV Modřice odebraný po biologickém stupni čištění a vzorky modelové vody byly upraveny na cirkulační laboratorní AOP jednotce. Použitá byla UV-C lampa (254 nm) a dávka 30% peroxidu vodíku byla 350  $\mu$ l na 1 l ošetřovaného vzorku.



**Obrázek 2:** Schéma laboratorní jednotky AOP.

### 3.3 Charakteristika testovaných vzorků

Testována byla odpadní voda z ČOV Modřice po biologickém stupni čištění, která byla ošetřena technikami pokročilých oxidačních procesů, dále pak modelová voda (směs vybraných léčiv).

### 3.3.1 Vzorky odpadní vody

Vzorky odpadní vody byly odebírány v říjnu 2018 na čistírně odpadních vod v Modřicích, a to na přítoku (po biologickém stupni čištění) a na odtoku na pilotní jednotku AOP. Všechny vzorky byly odebrány do plastových nádob a po transportu do laboratoře byly zmrazeny. Odebrané vzorky byly značeny písmenem O – metoda ozonizace, nebo písmenem H, které značilo použití metody  $O_3/H_2O_2$ . Následovalo číslo série opakování (1, 2) a nakonec označení koncentrace vzorku. Vzorky byly odebírány před vstupem na jednotku AOP a po ošetření pomocí dvou různých koncentrací  $O_3$ . Přehled použitých dávek  $O_3$  a  $H_2O_2$  pro jednotlivé vzorky je obsažen v *Tabulce 2*.

**Tabulka 2:** Přehled jednotlivých vzorků a použité dávky  $O_3$  a  $H_2O_2$ .

vzorek	dávka $O_3$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	dávka $H_2O_2$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	vzorek	dávka $O_3$ [mg·l <sup>-1</sup> ]
H-1-0 (vstup)	-	-	O-2-0 (vstup)	-
H-2-0 (vstup)	-	-	O-1-2	6,13
H-1-2	6,14	3,07	O-2-2	6,17
H-2-2	6,19	3,095	O-1-4	8,72
H-1-4	8,94	4,47	O-2-4	8,65
H-2-4	8,73	4,365		

V dubnu 2019 byl z ČOV Modřice odebrán vzorek vyčištěné odpadní vody na odtoku do recipientu. Tento vzorek byl zpracován stejně jako modelová voda – byl ošetřen na laboratorní jednotce AOP metodou UV/ $H_2O_2$ . Dále byly provedeny testy ekotoxicity na organismu *D. magna* a rostlině *L. minor*, a to jak na neošetřeném vzorku, tak na vzorku ošetřeném. Dávka peroxidu vodíku byla 350  $\mu$ l 30%  $H_2O_2$  na 1 l vzorku.

### 3.3.2 Modelová voda

Modelová voda byla připravena ze standardů vybraných léčiv – ibuprofen, diclofenac, propranolol. Farmaka byla v pevném skupenství ve formě bílého prášku. Byla proto převedena do roztoků (viz *Tabulka 3*). Jako rozpouštědlo byla použita destilovaná voda.

**Tabulka 3:** Koncentrace léčiv pro přípravu modelové vody pro zásobní roztok.

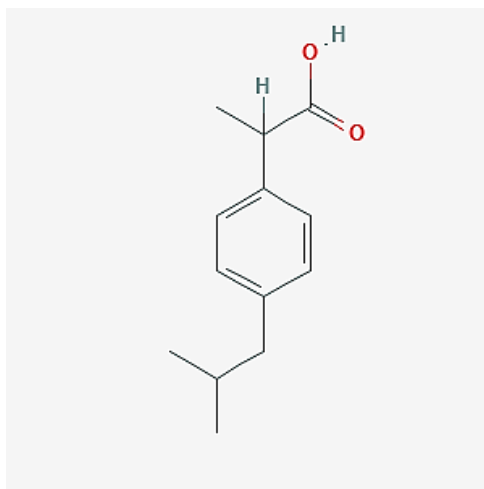
modelová voda	léčivo	koncentrace [mg·l <sup>-1</sup> ]
1	ibuprofen	150
2	ibuprofen	150
	diclofenac	100
3	ibuprofen	150
	diclofenac	100
	propranolol	20

Byly provedeny testy ekotoxicity na testovacím organismu *D. magna* a rostlině *L. minor*. Modelová voda byla testována jak neošetřená, tak ošetřená pomocí laboratorní jednotky pokročilých oxidačních procesů (metoda UV/ $H_2O_2$ ).

### 3.3.1.1 Ibuprofen

Ibuprofen je derivát kyseliny propionové a řadí se do skupiny nesteroidních protizánětlivých léčiv. Má protizánětlivé, analgetické a antipyretické účinky. Ibuprofen patří mezi nejužívanější nesteroidní protizánětlivé látky. Jedná se o volně prodejný lék, vhodný ke snížení horečky a tlumení bolestí doprovázejících akutní infekční onemocnění.

Ibuprofen je bílý krystalický prášek dobře rozpustný v organických rozpouštědlech (aceton, ether, methanol, dichlormethan). Chemicky se jedná o kyselinu (RS)-2-(4-isobutylfenyl)propionovou [65].

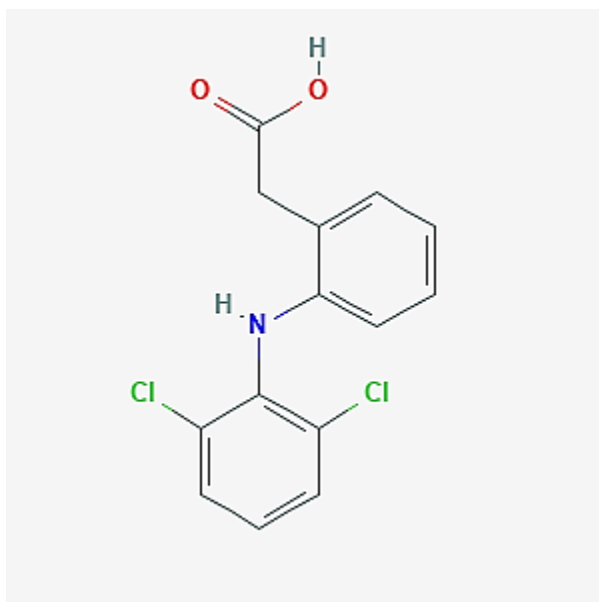


**Obrázek 3:** Chemická struktura Ibuprofenu [65].

### 3.3.1.2 Diclofenac

Diclofenac rovněž patří do skupiny nesteroidních protizánětlivých látek, má silné protizánětlivé a analgetické účinky, mírný antipyretický účinek. Je silně účinný a podává se v nízkých dávkách. Používá se k léčbě chronických forem artritidy a mírné až střední akutní bolesti.

Jedná se o bílý až slabě nažloutlý krystalický prášek, slabě hygroskopický. Je mírně rozpustný ve vodě a dobře rozpustný v methanolu. Chemicky se jedná o sodnou sůl kyseliny 2-[(2',6'-dichlorfenyl)amino]fenyloctové. Může být i ve formě draselné soli [66].

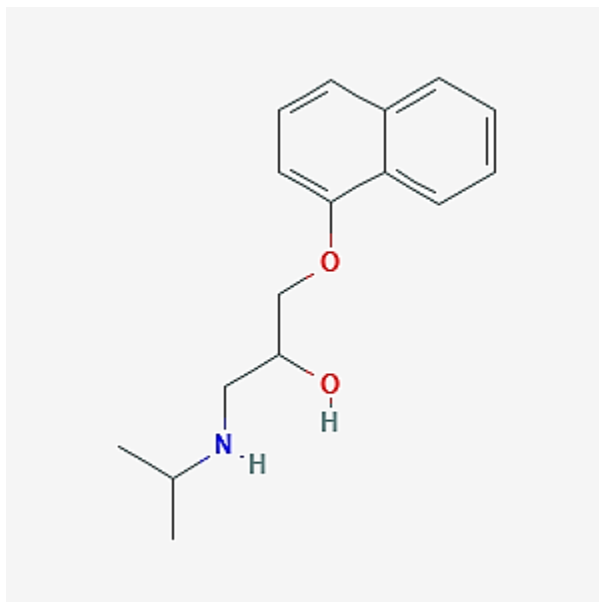


**Obrázek 4:** Chemická struktura diclofenacu [66].

### 3.3.1.3 Propranolol

Propranolol je hydrofobní neselektivní beta-blokátor. Řadí se mezi antihypertenziva a antiarytmika.

Je to bílý nebo téměř bílý krystalický prášek, dobře rozpustný ve vodě i v ethanolu. Chemicky se jedná o 1-(isopropylamino)-3-(1-naphthyloxy)propan-2-ol [67].



Obrázek 5: Chemická struktura propranololu [68]

## 3.4 Vybrané ekotoxikologické biotesty

Použitá baterie testů byla zvolena tak, aby zahrnula organismy ze všech tří trofických úrovní. Z konzumentů to byl korýš *D. magna* a *T. platyurus*, z producentů, tj. zelených rostlin, byla zvolena akvatická rostlina *L. minor* a jako zástupce terestrických rostlin *S. alba*. Z destruentů byl zvolen test na bakteriích *V. fischeri*, bohužel tyto testy byly pouze orientační, protože se nepodařilo změřit dostatečné hodnoty luminiscence.

### 3.4.1 Test akutní toxicity na perloočkách (*D. magna*)

#### 3.3.1.1 Popis testovacího organismu

Hrotnatka velká (*D. magna*) se systematicky řadí do čeledi hrotnatkovití (*Daphniidae*), řádu perloočky (*Cladocera*), třídy lupenonožky (*Brachiopoda*), podkmene korýši (*Crustacea*) a kmene členovci (*Anthropoda*). *D. magna* je typickým příslušníkem zooplanktonu všech typů vod. Jedná se o heterogonické organismy (samci jsou nápadně menší než samice) bez larválních stádií, mohou se rozmnožovat buď přímo, nebo nepřímo (partenogenezí). Neoplozená (partenogenetická) vajíčka se vyvíjejí v zárodečném prostoru mezi hřbetní stranou těla a skořápkou. Oplozená vajíčka jsou uložena v pevném obalu (*ephippium*), ve kterém přečkávají nepříznivé období po uhynutí samičky, v příznivých podmínkách se z nich líhnou partenogenetické samice. Ve stabilních laboratorních podmínkách dochází pouze k partenogenetickému typu rozmnožování. Díky tomu mají všichni jedinci v chovu identické genetické vlastnosti.

Test akutní toxicity na perloočkách patří mezi nejrozšířenější akvatické biotesty. Nejčastěji se jako testovací organismus používá právě hrotnatka velká (*D. magna*), dalšími používanými organismy řádu perlooček jsou hrotnatka obecná (*D. pulex*) a břichatka (*Ceriodaphnia dubia*) [14].



**Obrázek 6:** Koryš *Daphnia magna* [68].

#### **3.3.1.2 Postup při provedení testu**

Test byl proveden podle standardního operačního postupu příslušného testu DAPHTOXKIT F<sup>TM</sup>.

Nejprve byla připravena standardní ředící voda. Do dvoulitrové odměrné baňky s obsahem přibližně 1 l destilované vody byl převeden obsah ampule ze sady DAPHTOXKIT F<sup>TM</sup>, označené číslem 1 obsahující koncentrovaný roztok NaHCO<sub>3</sub>. Tento krok byl zopakován i s ostatními ampulemi s koncentrovanými roztoky – ampule s číslem 2 (CaCl<sub>2</sub>), ampule s číslem 3 (MgSO<sub>4</sub>) a ampule s číslem 4 (KCl). Baňka byla následně doplněna destilovanou vodou po rysku a protřepána. Takto připravená ředící voda sloužila jako médium pro inkubaci cyst a pro přípravu koncentrační řady testovaných vzorků. Před použitím byla vždy 15 minut provzdušňována, Byla uchovávána v lednici.

Inkubace cyst byla započata 3 dny před začátkem testů toxicity. Obsah ampule s lyofilizovanými cystami byl převeden na mikrosítka a cysty byly důkladně promyty vodou, aby došlo k odstranění stop skladovacího média. Následně byla vajíčka přenesena prostřednictvím 15 ml provzdušněné standardní ředící vody do kádinky, kde se nechala za kontinuálního osvětlení 6 000 lux inkubovat po dobu 72 hodin při teplotě 20 až 22 °C. Dvě hodiny před nasazením testu byly testovací organismy předkrmeny suspenzí řasy *Spirulina microalgae*.

Byla připravena koncentrační řada testované odpadní vody o koncentracích 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 % a 100 %. Do každé komory testovací desky bylo napipetováno 10 ml roztoku testovaného vzorku. Testovací deska byla plněna postupně od nejnižší koncentrace po nejvyšší.



*Daphnie* byly do komor testovací desky přeneseny pomocí mikropipety ve dvou krocích. Nejprve bylo z kádinky převedeno 20 neonatů do každé rozplavovací komory, z nich bylo následně převedeno přesně 5 organismů do čtyř testovacích komor. Snahou bylo přenést s testovacími organismy co nejméně kapaliny, aby nedocházelo ke změně koncentrací testované odpadní vody. Pro snadnější práci byla použita světelná tabule s tmavými okraji. Nakonec byla testovací deska překryta parafilemem, zavřena víkem a umístěna do temného inkubátoru o teplotě 20 °C na 48 hodin.

### 3.3.1.3 Vyhodnocení testu

Po 24 a 48 hodinách byla testovací deska vyjmuta z inkubátoru a byl zjištěn počet mrtvých a imobilizovaných jedinců. Tento počet byl pro každou koncentraci vyjádřen v procentuálních hodnotách, které byly dále převedeny na probitové hodnoty.

## 3.4.2 Test akutní toxicity na korýši *T. platyurus*

### 3.4.2.1 Popis testovacího organismu

*T. platyurus* patří do řádu žábřonožky (*Anostraca*), třídy lupenonožci (*Brachiopoda*), podkmene korýši (*Crustacea*) a kmene členovci (*Arthropoda*). Tělo má bez schránky, měkké a protáhlé, složené z četných článků. Jedná se o velmi odolné živočichy, kteří se přizpůsobili extrémnímu prostředí slaných jezer. Nepříznivá období dokážou přežít díky cystám s velmi pevnou stěnou, ve kterých vydrží roky. Za příznivých podmínek se z cysty vylíhne do 48 hodin drobná larva.



**Obrázek 7:** *Thamnocephalus platyurus* [69].

### 3.4.2.2 Postup při provedení testu

Test byl vykonán dle standardního postupu příslušného testu THAMNOTOXXKIT F<sup>TM</sup>. Byla připravena standardní ředící voda o koncentracích a složení solí uvedených v *Tabulce 4*. Tyto látky byly převedeny do odměrné baňky o objemu 1 l, rozpuštěny v malém množství destilované vody. Odměrná baňka byla nakonec doplněna destilovanou vodou po rysku a protřepána. Takto připravená voda byla 15 minut provzdušňována. Standardní ředící voda byla použita pro inkubaci cyst a jako ředící médium pro přípravu série roztoků testované odpadní vody, uchována byla v lednici.

**Tabulka 4:** Složení ředící vody pro organismus *T. platyurus*.

složení	koncentrace [mg·l <sup>-1</sup> ]
NaHCO <sub>3</sub>	96
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	60
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	123
KCl	4

Inkubace cyst byla provedena 24 hodin před začátkem testování za použití zředěné standardní ředící vody (2,5 ml standardní ředící vody bylo smícháno se 17,5 ml destilované vody). Do ampulky s cystami byl přenesen 1 ml takto zředěné standardní ředící vody, ampulka byla 30 minut protřepávána. Potom byly cysty přeneseny do kádinky s obsahem zředěné standardní ředící vody. Po dobu 24 hodin probíhala při osvětlení 3 000 – 4 000 lux a teplotě 25 °C inkubace cyst.

Byla připravena série roztoků testované odpadní vody o koncentracích 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 % a 100 % a kontrola. Do každé komory testovací desky byl napipetován 1 ml roztoku testovaného vzorku. Testovací deska byla plněna postupně od nejnižší koncentrace po nejvyšší.

Čerstvě vylíhlí jedinci korýše *T. platyurus* byli přeneseni na testovací desku ve dvou krocích. Nejprve bylo 30 jedinců přeneseno z kádinky do jednotlivých rozplavovacích komor testovací desky, následně bylo do každé ze tří testovacích komor přeneseno přesně 10 jedinců. Snahou bylo přenést co nejméně kapaliny. Byla použita světlá tabule s tmavými okraji. Nakonec byla testovací deska překryta parafilmem, zavřena víkem a uložena v temném inkubátoru o teplotě 25 °C na 24 hodin.

### 3.4.2.3 Vyhodnocení testu

Po 24 hodinové inkubaci byla testovací deska vyjmuta z inkubátoru a byl zjištěn počet uhynulých testovacích organismů. Z celkového počtu mrtvých jedinců bylo pro každou koncentraci spočítáno procento úmrtnosti. Tyto hodnoty byly následně převedeny na probitové hodnoty.

## 3.4.3 Test inhibice růstu okřehku (*L.minor*)

### 3.4.3.1 Popis testovacího organismu

Taxonomicky patří okřehek mezi krytosemenné rostliny (*Angiospermophyta*), třídy jednoděložných (*Monocotyledonopsida*), čeledě okřehkovitých (*Lemnaceae*). Za vhodných podmínek tvoří na hladině vody kompaktní porosty, které nepropouštějí světlo, to vede ke zhoršení jakosti vod pod nimi. Okřehek menší je drobná vodní rostlina, její tělo je tvořeno kořínkem a oválnými lísky o průměru 1,5 až 5 mm. Ty bývají sdruženy do kolonií s dvěma až pěti lístky [14].



**Obrázek 8:** *Lemna minor* [70].

### 3.4.3.2 Postup při provedení testu

Test ekotoxicity na vodní rostlině *L. minor* byl vykonán v souladu s normou ČSN EN ISO 20079.

Nejprve byla připravena standardní ředící voda – modifikované Steinbergovo médium. Složení potřebných roztoků na jeho přípravu je uvedené v *Tabulce 5*. Na 1 l média bylo vždy odpipetováno do odměrné baňky 20 ml z každého roztoku makrosložek a 1 ml z každého roztoku mikrosložek. Odměrná baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku a protřepána.

Byla připravena koncentrační řada testované odpadní vody – koncentrace 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 % a 100 %. Do každé kádinky se 100 ml vzorku bylo vloženo 9 lístků rostliny *L. minor*, kádinky byly překryté plastovou Petriho miskou a po dobu 7 dní byly ponechány při teplotě  $24 \pm 1$  °C a osvětlené 6 500 až 10 000 lux. Test byl nasazen ve dvou opakováních. Průběžně byl kontrolován počet lístků a jejich stav.

**Tabulka 5:** Koncentrace jednotlivých složek ředící vody pro *L. minor*.

Makrosložky			Mikrosložky		
roztok č.	složení	c [g·l <sup>-1</sup> ]	roztok č.	složení	c [mg·l <sup>-1</sup> ]
I.	KNO <sub>3</sub>	17,5	IV.	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	120
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4,5	V.	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	180
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,63	VI.	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	44
II.	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5,0	VII.	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	180
III.	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	14,75	VIII.	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	760
				EDTA	1500

### 3.4.3.3 Vyhodnocení testu

Účinek testované odpadní vody se posuzoval dle rychlosti růstu okřehku menšího. Pro každou koncentraci a kontrolu byl spočítán počet lístků na konci testu. Ze získaných hodnot byla vypočtena růstová rychlost dle vztahu pro výpočet růstové rychlosti:

$$r = \frac{\ln x_{tn} - \ln x_{t1}}{t_n} \cdot 100, \quad (26)$$

kde  $r$  je vypočtená růstová rychlost okřehku menšího,

$x_{tn}$  je počet lístků na konci testu,

$x_{t1}$  je počet lístků na začátku testu,

$t_n$  je doba trvání testu [den].

Z vypočtené růstové rychlosti byla dále vypočtena inhibice růstové rychlosti podle vztahu:

$$I = \frac{(r_c - r_t)}{r_c} \cdot 100, \quad (27)$$

kde  $I$  je vypočtená inhibice růstu okřehku menšího [%],

$r_c$  je růstová rychlost kontrolního vzorku,

$r_t$  je růstová rychlost při dané koncentraci vzorku.

Na vyhodnocení testu a určení 168 h IC<sub>50</sub> bylo do grafu vynesena závislost procentuální inhibice růstu na logaritmu koncentrace vzorku. Z rovnice regresní přímky byla následně vypočtena hodnota 168 h IC<sub>50</sub>.

### 3.4.4 Test inhibice růstu kořene hořčice bílé (*S. alba*)

#### 3.4.4.1 Popis testovacího organismu

Testovacím organismem jsou semena hořčice bílé (*S. alba*). *S. alba* patří do čeledi brukvovitých (*Brassicaceae*). Jedná se o jednoletou, časně jarní rostlinu, která pochází z planých druhů jihovýchodního Středomoří. Má vzpřímenou lodyhu dlouhou 60 až 150 cm, listy jasně zelené barvy. Semena jsou žluté barvy, kulovitá až oválná. Hořčice bílá má poměrně nízké nároky na půdu a klimatické podmínky, dobře se jí daří v chladnějších a vyšších oblastech. Klíčí při teplotě 1 až 2 °C, je citlivá na půdní škraloup a na triazinové herbicidy [68].



**Obrázek 4:** Semena rostliny *Sinapis alba* [69]

#### 3.4.4.2 Postup při provedení testu

Jako standardní ředící voda byla použita stejná voda jako pro test s organismem *D. magna*. Takto připravená ředící voda byla použita k ředění testovaného vzorku, připraveny byly roztoky o koncentraci 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 % a 100 %.

Na dno Petriho misky bylo pomocí pipety nadávkováno 5 ml testovaného roztoku a následně byl na misce smočen filtrační papír. Na navlhčený filtrační papír bylo rovnoměrně rozmístěno 30 semen hořčice bílé. Misky byly překryty víčkem a uloženy do temného termostatu při teplotě 20 °C. Po 72 hodinách inkubace byly misky vyjmuty z termostatu. Byla změřena délka kořene jednotlivých semen s přesností na 1 mm.

#### 3.4.4.3 Vyhodnocení testu

Účinek testované odpadní vody se posuzoval dle rychlosti růstu kořene hořčice bílé. Pro každou koncentraci a kontrolu byl vypočítán aritmetický průměr délky kořene. Ze získaných hodnot byla vypočtena inhibice růstu kořene dle vztahu:

$$I = \frac{L_c - L_v}{L_c} \cdot 100, \quad (28)$$

kde  $I$  je vypočítaná hodnota inhibice růstu kořene [%],

$L_c$  je průměrná délka kořene v kontrolním vzorku [mm],

$L_v$  je průměrná délka kořene v testované koncentraci [mm].

K vyhodnocení testu a určení 72 h IC<sub>50</sub> bylo do grafu vynesena závislost procentuální inhibice růstu kořene na logaritmu koncentrace vzorku. Z rovnice regresní přímky byla následně vypočtena hodnota 72 h IC<sub>50</sub>.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem diplomové práce bylo posouzení účinnosti pokročilých oxidačních procesů při odstraňování léčiv z odpadní vody pomocí testů ekotoxicity. Ekotoxicita odebraných vzorků a laboratorně připravené modelové vody byla hodnocena pomocí dostupných testů ekotoxicity uvedených a popsáných v experimentální části. U vzorků odpadní vody odebraných z ČOV Modřice byly provedeny pouze předběžné testy toxicity. U modelové vody byl proveden i test základní. K ověření správnosti testů, kvality a citlivosti organismů byly provedeny referenční testy toxicity pomocí standardu dichromanu draselného. U vzorku odpadní a vzorků modelové vody, které byly ošetřeny na laboratorní jednotce pokročilých procesů metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, byly provedeny pouze testy toxicity na organismu *D. magna* a rostlině *L. minor*. Pro zajímavost byly změřeny hodnoty luminiscence bakterie *V. fischeri* na přístroji LUMIStox. Výsledky jednotlivých testů byly pro přehlednost zpracovány do tabulek.

### 4.1 Referenční testy

K ověření správnosti postupů, citlivosti organismů a klíčivosti semen byly provedeny referenční testy se standardní látkou dichromanem draselným K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Všechny referenční testy byly prováděny podle stejné metodiky a za stejných podmínek jako testy se vzorky. Pomocí testů ekotoxicity byla získána data pro výpočet hodnot EC<sub>50</sub>, LC<sub>50</sub> a IC<sub>50</sub>.

Při vyhodnocování testů na organismech *D. magna* a *T. platyurus* byla využita probitová analýza, tj. převod procentuálních hodnot odpovědí organismů v podobě mortality na tzv. probity. Jejím cílem je upravit systematickou odchylku závislosti účinku na logaritmu koncentrace, která vzniká použitím lineární regrese. Podmínkou použití této analýzy je získání alespoň dvou parciálních účinků – koncentrací, při kterých účinek testovaného vzorku vyvolává mortalitu větší než 0 % a menší než 100 %. Převod procentuálních hodnot mortalit na probity byl proveden podle *Tabulky 57* v Příloze 1.

**Tabulka 6:** Referenční test inhibice růstu kořene rostliny *S. alba*.

koncentrace <i>c</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	průměrná délka kořene [mm]	inhibice růstu kořene [%]
0 (kontrola)	30,4	-
20	19,6	35,8
40	18,2	40,1
80	8,4	72,6
160	3,5	88,4
320	0,5	98,3
72 h IC <sub>50</sub> = 58,6 mg·l <sup>-1</sup>		

Hodnota 72 h IC50 pro dichroman draselný na *S. alba* byla zjištěna pomocí rovnice regresní přímky a činila 58,6 mg·l<sup>-1</sup>. Rozmezí 72 h IC50 uváděné pro referenční test inhibice růstu kořene *S. alba* s K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> je 50 až 80 mg·l<sup>-1</sup>.

**Tabulka 7:** Referenční test inhibice růstu rostliny *L. minor*.

koncentrace <i>c</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	průměrný počet lístků na konci testu	inhibice růstové rychlosti [%]
0 (kontrola)	147,5	-
20	28,0	59,4
40	19,5	72,4
80	13,5	85,5
160	12,5	88,3
320	9,0	100,0
168 h IC50=8,7 mg·l <sup>-1</sup>		

Referenční hodnota 168 h IC50 pro K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> při testu na rostlině *L. minor* je v rozmezí 5,5 až 10,0 mg·l<sup>-1</sup>. Experimentálně byla stanovena hodnota 168 h IC50 na 8,7 mg·l<sup>-1</sup>.

**Tabulka 8:** Referenční test akutní toxicity pro organismus *D. magna*.

koncentrace <i>c</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
0,032	0	-	10	3,718
0,056	15	3,964	25	4,326
0,10	65	5,385	70	5,524
0,18	85	6,036	100	-
0,32	100	-	100	-
24 h EC50=1,28 mg·l <sup>-1</sup>			48 h EC50=0,77 mg·l <sup>-1</sup>	

Podle standardního postupu Daphtoxkit<sup>TM</sup> by měly být hodnoty EC50 pro dichroman draselný v rozmezí 0,6 mg·l<sup>-1</sup> až 1,7 mg·l<sup>-1</sup> po 24 h expozici. Experimentálně byla stanovena hodnota 24 h EC50 na 1,28 mg·l<sup>-1</sup>.

**Tabulka 9:** Referenční test akutní toxicity pro organismus *T. platyurus*.

<b>koncentrace <math>c</math> [mg·l<sup>-1</sup>]</b>	<b>mortalita [%]</b>	<b>probity</b>
0 (kontrola)	0	-
0,032	27	4,387
0,056	40	4,747
0,10	67	5,44
0,18	87	6,126
0,32	100	-
24 h LC50=0,067 mg·l <sup>-1</sup>		

Referenční hodnota pro test akutní toxicity na organismu *T. platyurus* po 24 h expozici K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> je v rozmezí 0,052 mg·l<sup>-1</sup> až 0,148 mg·l<sup>-1</sup>. Experimentálně stanovená hodnota 24 h LC50 byla 0,067 mg·l<sup>-1</sup>.

Výsledky testu na bakteriích *V. fischeri* je možné považovat za platné, je – li hodnota korekčního faktoru pro expozici 15 a 30 minut v rozmezí 0,6 – 0,8. Korekční faktor byl stanoven na 0,73 po 15 minutové expozici a 0,72 po expozici 30 minut.

Výsledné hodnoty referenčních testů byly ve shodě s výsledky odpovídajícími standardům.

## **4.2 Výsledky testů na vzorcích ošetřených na pilotní jednotce AOP**

### **4.2.1 Test inhibice růstu kořene *S. alba***

Při testu na rostlině *S. alba* s odpadní vodou z odtoku z ČOV ošetřenou pomocí pokročilých oxidačních procesů na pilotní jednotce AOP nebylo možné vypočítat hodnoty 72 h IC50. U některých vzorků docházelo ke stimulaci růstu. Z tohoto důvodu byly vypočteny pouze hodnoty inhibice pro neředěné, tedy 100% koncentrace testovaných vzorků, které jsou uvedeny v *Tabulce 10 a 11*.

**Tabulka 10:** Výsledky testu na *S. alba* – metoda O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>vzorek</b>	<b>inhibice [%]</b>
H-1-0	-37,8
H-2-0	4,0
H-1-2	-4,4
H-2-2	26,1
H-1-4	-30,5
H-2-4	29,3



**Tabulka 11:** Výsledky testu na *S. alba* – metoda ozonizace.

vzorek	inhibice [%]
O-2-0	40,7
O-1-2	31,2
O-2-2	37,7
O-1-4	16,7
O-2-4	42,0

#### 4.2.2 Test inhibice růstu rostliny *L. minor*

Při testu s odpadní vodou z odtoku z ČOV ošetřenou pomocí metod AOP byl patrný nárůst inhibice růstu při 50% koncentraci vzorku a její následné snížení u koncentrace 100 %, došlo tedy nejprve ke zvýšení toxicity testovaných vzorků při 50% koncentraci a následně k jejímu snížení. V některých případech byla zaznamenána stimulace růstu. Ze získaných dat nebylo možné vypočítat hodnoty 168 h IC<sub>50</sub>. V *Tabulce 12 a 13* jsou uvedeny vypočtené hodnoty inhibice růstu okřehku menšího pro koncentraci testovaného vzorku 25 %, 50 % a 100 % ve srovnání s kontrolou.

**Tabulka 12:** Výsledky testu na *L. minor* – metoda O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

vzorek	inhibice [%]		
	koncentrace vzorku		
	25 %	50 %	100 %
H-1-0	7,4	14,8	2,4
H-2-0	7,7	17,0	6,3
H-1-2	12,0	18,3	11,5
H-2-2	1,9	3,4	-9,9
H-1-4	-5,1	3,6	-3,7
H-2-4	4,3	12,4	15,3

**Tabulka 13:** Výsledky testu na *L. minor* – metoda ozonizace.

vzorek	inhibice [%]		
	koncentrace vzorku		
	25 %	50 %	100 %
O-2-0	15,2	15,6	4,2
O-1-2	18,5	19,9	8,2
O-2-2	-8,9	-3,1	-5,6
O-1-4	-8,7	0,6	-14,3
O-2-4	8,7	7,2	3,0

#### 4.2.3 Test akutní toxicity na organismu *D. magna*

U metody O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> byla i při 100% koncentraci vzorku mortalita organismu *D. magna* téměř nulová, při použití ozonizace činila ve stejné koncentraci maximálně 10 %. Nebylo proto možné vypočítat hodnoty 24 h EC<sub>50</sub> a 48 h EC<sub>50</sub>. V *Tabulce 14 a 15* jsou uvedeny procentuální hodnoty mortality pro 100% koncentraci testovaného vzorku.

**Tabulka 14:** Výsledky testu s organismem *D. magna* – metoda  $O_3/H_2O_2$ .

vzorek	mortalita [%]	
	24 h	48 h
H-1-0	5	5
H-2-0	0	0
H-1-2	0	0
H-2-2	0	0
H-1-4	0	-*
H-2-4	0	5

\* pro vzorek H-1-4 nebylo z důvodu výpadku elektrického proudu možné zjistit data pro výpočet mortality testovacích organismů po 48 h

**Tabulka 15:** Výsledky testu s organismem *D. magna* – metoda ozonizace.

vzorek	mortalita [%]	
	24 h	48 h
O-2-0	10	10
O-1-2	10	10
O-2-2	0	10
O-1-4	0	10
O-2-4	0	0

#### 4.2.4 Test akutní toxicity na organismu *T. platyurus*

Maximální pozorovaná mortalita při 100% koncentraci vzorku odpadní vody po ošetření pokročilými oxidačními procesy činila 20 %. Ze získaných hodnot nebylo možné vypočítat hodnotu 24 h LC50. Vypočtené procentuální hodnoty mortality testovacího organismu jsou uvedeny v *Tabulce 16 a 17*.

**Tabulka 16:** Výsledky testu s organismem *T. platyurus* – metoda  $O_3/H_2O_2$ .

vzorek	mortalita [%]
H-1-0	3
H-2-0	0
H-1-2	0
H-2-2	20
H-1-4	0
H-2-4	10

**Tabulka 17:** Výsledky testu s organismem *T. platyurus* – metoda ozonizace.

vzorek	mortalita [%]
O-2-0	3
O-1-2	7
O-2-2	17
O-1-4	7
O-2-4	3

U vzorků odpadní vody, které byly ošetřeny na pilotní jednotce AOP, nebylo možné vzhledem k jejich nízké toxicitě vypočítat hodnoty EC50, LC50 a IC50. Toxicitu nevykazovaly jak vzorky odebrané před vstupem na pilotní jednotku AOP, tak ani vzorky odebírané po ošetření. Nutno však podotknout, že voda byla před testováním zamrazena, což mohlo přispět ke zkreslení výsledků. Z výsledků testů inhibice růstu kořene *S. alba* je patrné, že inhibice růstu kořene je vyšší při použití metody ozonizace než u metody O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. U testu inhibice růstu okřehku menšího lze pozorovat zvýšení inhibice růstu při 50% koncentraci všech testovaných vzorků a její následné snížení při koncentraci vzorku 100 %. Test akutní toxicity na korýši *D. magna* ukázal maximálně 10% mortalitu pro vzorky ošetřené metodou ozonizace, u vzorků ošetřených metodou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mortalita i u 100% koncentrace vzorku blížila 0. Vzorky upravené ozonizací vykazovaly větší mortalitu testovacích organismů rovněž i při testu akutní toxicity na testovacím organismu *T. platyurus*.

Testované vzorky odpadní vody neošetřené, nebo ošetřené pomocí pokročilých oxidačních procesů na pilotní jednotce AOP tedy nevykazovaly žádné, nebo pouze nízké hodnoty akutní toxicity pro vodní organismy – blížily se hodnotám přirozených mortalit. To mohlo být způsobeno nízkým obsahem toxických látek. Nicméně, Rizzo uvedl, že akutní testy toxicity nemusí být vždy vhodné pro testování reálných a nízkých koncentrací kontaminantů. Doporučuje proto zaměřit další výzkum na chronické testy toxicity [34].

#### **4.3 Výsledky testů na vzorku odpadní vody ošetřeném na laboratorní jednotce AOP**

Po biologickém stupni čištění na výstupu z ČOV Modřice byl odebrán vzorek odpadní vody. Část tohoto vzorku byla ošetřena na laboratorní jednotce pokročilých oxidačních procesů metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na neošetřené i ošetřené odpadní vodě byly provedeny testy ekotoxicity na testovacím organismu *D. magna* a rostlině *L. minor*.

Hodnoty mortality pro testovací organismus *D. magna* vyjádřené v procentech pro vzorek ošetřené i neošetřené odpadní vody jsou uvedeny v Tabulce 18. Zatímco neošetřený vzorek odpadní vody vykazoval nulovou mortalitu, vzorek ošetřený metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vykazoval 100% mortalitu testovacích organismů již při 50% koncentraci. Z dat získaných pro tento vzorek nebylo možné spočítat hodnoty 24 h EC50 a 48 h EC50.

**Tabulka 18:** Výsledky testu akutní toxicity na organismu *D. magna*.

vzorek	12,5 %	25 %	50 %	100 %
	mortalita po 24 h			
před ošetřením AOP	0	0	0	0
po ošetření AOP	0	40	100	100
	mortalita po 48 h			
	před ošetřením AOP	0	0	0
po ošetření AOP	0	55	100	100

Tabulka 19 obsahuje vypočítané hodnoty inhibice růstu rostliny *L. minor* oproti kontrole pro ošetřený i neošetřený vzorek odpadní vody. Výsledky jsou v souladu s výsledky testu předešlého, i v tomto případě je patrné, že po aplikaci metody UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> byla inhibice růstu vyšší.

**Tabulka 19:** Výsledky testu inhibice růstu na organismu *L. minor* po 168 hodinách expozice

vzorek	inhibice [%]
před ošetřením AOP	15,19
po ošetření AOP	73,15

Vzorek odpadní vody z ČOV Modřice vykazoval pro testovací organismus *D. magna* vyšší toxicitu po ošetření metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na laboratorní jednotce AOP než před ošetřením. Podobný efekt bylo možné pozorovat i u testu na *L. minor*. To může být způsobeno vznikem toxických meziproduktů kontaminantů přítomných v odpadní vodě, případně vysokou dávkou peroxidu vodíku.

#### 4.4 Výsledky testů na modelové vodě

##### 4.4.1 Neošetřená modelová voda

###### 4.4.1.1 Test inhibice růstu rostliny *L. minor*

U všech vzorků modelové vody byl proveden předběžný test inhibice růstu rostliny *L. minor*. Pro tento test byly použity koncentrační řady léčiv, připravené ze zásobních roztoků uvedených v Tabulce 3 v kapitole 3.3.2 na straně 29. Výsledky těchto předběžných testů jsou uvedeny v Tabulce 20, 23 a 26. Jelikož 100% inhibice růstu rostliny *L. minor* byla dosahována při nižších koncentracích, než jaké byly připraveny pro předběžný test, byly vzhledem k výsledkům předběžných testů pro jednotlivé modelové vody vytvořeny koncentrační řady pro testy základní (Tabulka 21, 24 a 27). Výsledky těchto testů spolu s vypočtenými hodnotami 168 h IC<sub>50</sub> pro rostlinu *L. minor* jsou zřehledněny v Tabulkách 22, 25 a 28.

**Tabulka 20:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 1.

<b>koncentrace <math>c</math> [mg·l<sup>-1</sup>]</b>	<b>průměrný počet lístků na konci testu</b>	<b>inhibice růstové rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	192,0	-
9,38	89,0	25,1
18,75	72,0	32,1
37,5	31,0	59,6
75,0	9,0	100,0
150,0	9,0	100,0

**Tabulka 21:** Koncentrace léčiva modelové vody č. 1 pro základní test.

<b>léčivo</b>	<b>koncentrace [mg·l<sup>-1</sup>]</b>
ibuprofen	80; 40; 20; 10; 5

**Tabulka 22:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 1.

<b>koncentrace <math>c</math> [mg·l<sup>-1</sup>]</b>	<b>průměrný počet lístků na konci testu</b>	<b>inhibice růstové rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	117,0	-
5,0	87,0	11,6
10,0	81,5	14,1
20,0	57,5	27,7
40,0	39,5	42,3
80,0	9,0	100,0
<b>Ibuprofen</b>	168 h IC <sub>50</sub> = 29,0 mg·l <sup>-1</sup>	

**Tabulka 23:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 2.

<b>koncentrace <math>c_{\text{ibuprofen}}</math> [mg·l<sup>-1</sup>]</b>	<b>průměrný počet lístků na konci testu</b>	<b>inhibice růstové rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	182,0	-
9,38	59,5	37,2
18,75	9,0	100,0
37,5	9,0	100,0
75,0	9,0	100,0
150,0	9,0	100,0

**Tabulka 24:** Koncentrace léčiv modelové vody č. 2 pro základní test.

<b>léčivo</b>	<b>koncentrace [mg·l<sup>-1</sup>]</b>
ibuprofen	20; 10; 5; 2,5; 1,25
diclofenac	13,3; 6,7; 3,3; 1,7; 0,83

**Tabulka 25:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 2.

<b>koncentrace</b> <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>průměrný počet lístků</b> <b>na konci testu</b>	<b>inhibice růstové</b> <b>rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	113,5	-
1,25	86,5	10,7
2,50	81,0	13,3
5,0	75,5	16,1
10,0	67,5	20,5
20,0	12,0	88,6
<b>Ibuprofen</b>	168 h IC <sub>50</sub> =11,9 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Diclofenac</b>	168 h IC <sub>50</sub> =7,9 mg·l <sup>-1</sup>	

**Tabulka 26:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 3.

<b>koncentrace</b> <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>průměrný počet lístků</b> <b>na konci testu</b>	<b>inhibice růstové</b> <b>rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	158,0	-
9,38	47,5	41,9
18,75	9,0	100,0
37,5	9,0	100,0
75,0	9,0	100,0
150,0	9,0	100,0

**Tabulka 27:** Koncentrace léčiv modelové vody č. 3 pro základní test.

<b>léčivo</b>	<b>koncentrace [mg·l<sup>-1</sup>]</b>
ibuprofen	20; 10; 5; 2,5; 1,25
diclofenac	13,3; 6,7; 3,3; 1,7; 0,83
propranolol	2,7; 1,3; 0,7; 0,3; 0,17

**Tabulka 28:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 3.

<b>koncentrace</b> <i>c</i> ibuprofen [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>průměrný počet lístků</b> <b>na konci testu</b>	<b>inhibice růstové</b> <b>rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	134,0	-
1,25	86,0	16,4
2,50	80,0	19,1
5,0	71,5	23,3
10,0	61,5	28,8
20,0	12,5	87,8
<b>Ibuprofen</b>	168 h IC <sub>50</sub> =9,9 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Diclofenac</b>	168 h IC <sub>50</sub> =6,6 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Propranolol</b>	168 h IC <sub>50</sub> =1,2 mg·l <sup>-1</sup>	

**4.4.1.2 Test akutní toxicity na organismu *D. magna***

Na neošetřených vzorcích modelové vody byly provedeny předběžné testy akutní toxicity na organismu *D. magna*. Výsledky těchto testů jsou uvedeny v *Tabulce 29, 32 a 35*. Na základě hodnot parciálních mortalit testovacích organismů při předběžném testu byly zvoleny koncentrace jednotlivých léčiv pro základní test akutní toxicity (*Tabulka 30, 33 a 36*). Výsledky základních testů jsou uvedeny spolu s vypočtenými hodnotami 24 h EC<sub>50</sub> a 48 h EC<sub>50</sub> pro jednotlivá léčiva v *Tabulce 31, 34 a 37*.

**Tabulka 29:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 1.

<b>koncentrace</b> <i>c</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>24 h</b>		<b>48 h</b>	
	<b>mortalita [%]</b>	<b>probity</b>	<b>mortalita [%]</b>	<b>probity</b>
0 (kontrola)	0	-	0	-
9,38	0	-	0	-
18,75	5	3,355	10	3,718
37,5	40	4,747	55	5,126
75,0	85	6,036	100	-
150,0	100	-	100	-

**Tabulka 30:** Koncentrace léčiva modelové vody č. 1 pro základní test.

<b>léčivo</b>	<b>koncentrace [mg·l<sup>-1</sup>]</b>
ibuprofen	70; 35; 17,5; 8,75; 4,38

**Tabulka 31:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 1.

koncentrace $c$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
4,38	0	-	0	-
8,75	5	3,355	5	3,355
17,5	5	3,355	5	3,355
35,0	5	3,355	20	4,158
70,0	35	4,615	50	5
<b>Ibuprofen</b>	24 h EC <sub>50</sub> =86,5 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC <sub>50</sub> = 70,4 mg·l <sup>-1</sup>	

**Tabulka 32:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 2.

koncentrace Cibuprofen [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
9,38	5	3,355	15	3,964
18,75	20	4,158	40	4,747
37,5	35	4,615	70	5,524
75,0	100	-	100	-
150,0	100	-	100	-

**Tabulka 33:** Koncentrace léčiv modelové vody č. 2 pro základní test.

léčivo	koncentrace [mg·l <sup>-1</sup> ]
ibuprofen	70; 35; 17,5; 8,75; 4,38
diclofenac	46,7; 23,3; 11,7; 5,83; 2,92

**Tabulka 34:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 2.

koncentrace Cibuprofen [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
4,38	0	-	0	-
8,75	0	-	0	-
17,5	10	3,718	10	3,718
35,0	30	4,476	80	5,842
70,0	100	-	100	-
<b>Ibuprofen</b>	24 h EC <sub>50</sub> =36,1 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC <sub>50</sub> =30,9 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Diclofenac</b>	24 h EC <sub>50</sub> =24,0 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC <sub>50</sub> =20,6 mg·l <sup>-1</sup>	



**Tabulka 35:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 3.

koncentrace <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
9,38	0	-	15	3,964
18,75	15	3,964	30	4,476
37,5	55	5,126	90	6,282
75,0	95	6,645	100	-
150,0	100	-	100	-

**Tabulka 36:** Koncentrace léčiv modelové vody č. 3 pro základní test.

léčivo	koncentrace [mg·l <sup>-1</sup> ]
ibuprofen	70; 35; 17,5; 8,75; 4,38
diclofenac	46,7; 23,3; 11,7; 5,83; 2,92
propranolol	9,3; 4,7; 2,3; 1,17; 0,53

**Tabulka 37:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 3.

koncentrace <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
4,38	5	3,355	10	3,718
8,75	5	3,355	35	4,615
17,5	25	4,326	50	5
35,0	95	6,645	100	-
70,0	100	-	100	-
<b>Ibuprofen</b>	24 h EC50=32,9 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=20,6 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Diclofenac</b>	24 h EC50=21,9 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=13,8 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Propranolol</b>	24 h EC50=4,4 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=2,8 mg·l <sup>-1</sup>	

#### 4.4.2 Ošetřená modelová voda

##### 4.4.2.1 Test inhibice růstu rostliny *L. minor*

Na ošetřeném vzorku modelové vody pomocí pokročilých oxidačních procesů metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> byl proveden předběžný test inhibice růstu rostliny *L. minor*. Pro modelovou vodu č. 1 mohla být vypočtena hodnota 168 h IC<sub>25</sub> z výsledků předběžného testu. Výsledky předběžných testů jsou uvedeny v *Tabulce 38, 39 a 42*.

U modelové vody č. 2 a č. 3 byly výsledky předběžného testu použity ke stanovení koncentrací složek dané modelové vody pro základní test (*Tabulka 40 a 43*). Z vypočtených hodnot inhibic příslušných dané koncentraci byly vypočteny jednotlivé hodnoty 168 h IC50. Výsledky základních testů spolu s vypočtenými hodnotami 168 h IC50 jsou uvedeny v *Tabulce 41 a 44*.

**Tabulka 38:** *Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 1.*

<b>koncentrace <math>c</math> [mg·l<sup>-1</sup>]</b>	<b>průměrný počet lístků na konci testu</b>	<b>inhibice růstové rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	125,0	-
9,38	111,5	4,3
18,75	108,0	5,6
37,5	89,5	12,7
75,0	81,5	16,3
150,0	36,5	46,8
<b>Ibuprofen</b>	168 h IC25=66,4 mg·l <sup>-1</sup>	

**Tabulka 39:** *Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 2.*

<b>koncentrace <math>c_{\text{ibuprofen}}</math> [mg·l<sup>-1</sup>]</b>	<b>průměrný počet lístků na konci testu</b>	<b>inhibice růstové rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	131,5	-
9,38	123,0	2,5
18,75	67,5	24,9
37,5	14,5	82,2
75,0	10,0	96,1
150,0	9,0	100,0

**Tabulka 40:** *Koncentrace léčiv modelové vody č. 2 pro základní test.*

<b>léčivo</b>	<b>koncentrace [mg·l<sup>-1</sup>]</b>
ibuprofen	80; 40; 20; 10; 5
diclofenac	53,3; 26,7; 13,3; 6,7; 3,3

**Tabulka 41:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 2.

<b>koncentrace</b> <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>průměrný počet</b> <b>lístků na konci testu</b>	<b>inhibice</b> <b>růstové</b> <b>rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	133,5	-
5,0	11,0	6,8
10,0	87,5	15,7
20,0	75,5	21,1
40,0	9,0	100,0
80,0	9,0	100,0
<b>Ibuprofen</b>	168 h IC <sub>50</sub> =19,9 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Diclofenac</b>	168 h IC <sub>50</sub> =13,3 mg·l <sup>-1</sup>	

**Tabulka 42:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 3.

<b>koncentrace</b> <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>průměrný počet</b> <b>lístků na konci testu</b>	<b>inhibice růstové</b> <b>rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	98,5	-
9,38	73,5	12,2
18,75	44,0	33,7
37,5	9,0	100,0
75,0	9,0	100,0
150,0	9,0	100,0

**Tabulka 43:** Koncentrace léčiv modelové vody č. 3 pro základní test.

<b>léčivo</b>	<b>koncentrace [mg·l<sup>-1</sup>]</b>
ibuprofen	40; 20; 10; 5; 2,5
diclofenac	26,7; 13,3; 6,7; 3,3; 1,7
propranolol	5,3; 2,7; 1,3; 0,67; 0,33

**Tabulka 44:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 3.

<b>koncentrace</b> <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>průměrný počet</b> <b>lístků na konci testu</b>	<b>inhibice</b> <b>růstové</b> <b>rychlosti [%]</b>
0 (kontrola)	131,0	-
2,5	85,5	15,9
5,0	80,0	18,4
10,0	77,0	19,8
20,0	23,5	64,2
40,0	9,0	100,0
<b>Ibuprofen</b>	168 h IC <sub>50</sub> =12,3 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Diclofenac</b>	168 h IC <sub>50</sub> =8,2 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Propranolol</b>	168 h IC <sub>50</sub> =1,6 mg·l <sup>-1</sup>	

#### 4.4.2.2 Test akutní toxicity na organismu *D. magna*

Na modelové vodě ošetřené pomocí laboratorní jednotky pokročilých oxidačních procesů metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> byly rovněž provedeny předběžné testy toxicity s cílem vymezit koncentrace testované vody pro testy základní. Jejich výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 45, 48 a 51*. Vzhledem k získaným výsledkům byly stanoveny vhodné koncentrace jednotlivých složek modelové vody pro základní testy (*Tabulka 46, 49 a 52*). Z výsledků základních testů byly vypočteny hodnoty 24 h EC<sub>50</sub> a 48 h EC<sub>50</sub>. Tyto hodnoty jsou uvedeny v *Tabulkách 47, 50 a 53*.

**Tabulka 45:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 1.

<b>koncentrace</b> <i>c</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	<b>24 h</b>		<b>48 h</b>	
	<b>mortalita [%]</b>	<b>probity</b>	<b>mortalita [%]</b>	<b>probity</b>
0 (kontrola)	0	-	0	-
9,38	0	-	0	-
18,75	7	3,524	7	3,524
37,5	33	4,56	67	5,44
75,0	0	-	100	-
150,0	0	-	100	-

**Tabulka 46:** Koncentrace léčiva modelové vody č. 1 pro základní test.

<b>léčivo</b>	<b>koncentrace [mg·l<sup>-1</sup>]</b>
ibuprofen	70; 60; 40; 30; 20

**Tabulka 47:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 1.

koncentrace $c$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
20,0	0	-	10	3,718
30,0	10	3,718	10	3,718
40,0	45	4,874	70	5,524
60,0	95	6,645	0	-
70,0	100	-	0	-
<b>Ibuprofen</b>	24 h EC50 43,8 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=37,0 mg·l <sup>-1</sup>	

**Tabulka 48:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 2.

koncentrace $c_{\text{ibuprofen}}$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
9,38	0	-	7	3,524
18,75	7	3,524	7	3,524
37,5	13	3,874	27	4,387
75,0	100	-	100	-
150,0	100	-	100	-

**Tabulka 49:** Koncentrace léčiv modelové vody č. 2 pro základní test.

léčivo	koncentrace [mg·l <sup>-1</sup> ]
ibuprofen	70; 60; 40; 30; 20
diclofenac	46,7; 23,3; 11,7; 5,8; 2,9

**Tabulka 50:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 2.

koncentrace $c_{\text{ibuprofen}}$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
4,38	5	3,355	10	3,718
8,75	20	4,158	30	4,476
17,5	55	5,126	90	6,282
35,0	100	-	100	-
70,0	100	-	100	-
<b>Ibuprofen</b>	24 h EC50=14,8 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=11,4 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Diclofenac</b>	24 h EC50=10,1 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=7,9 mg·l <sup>-1</sup>	

**Tabulka 51:** Výsledky předběžného testu – modelová voda č. 3.

koncentrace <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
9,38	10	3,718	15	3,964
18,75	35	4,615	45	4,874
37,5	100	-	100	-
75,0	100	-	100	-
150,0	100	-	100	-

**Tabulka 52:** Koncentrace léčiv modelové vody č. 3 pro základní test.

léčivo	koncentrace [mg·l <sup>-1</sup> ]
ibuprofen	40; 20; 10; 5; 2,5
diclofenac	26,7; 13,3; 6,7; 3,3; 1,7
propranolol	5,3; 2,7; 1,3; 0,67; 0,33

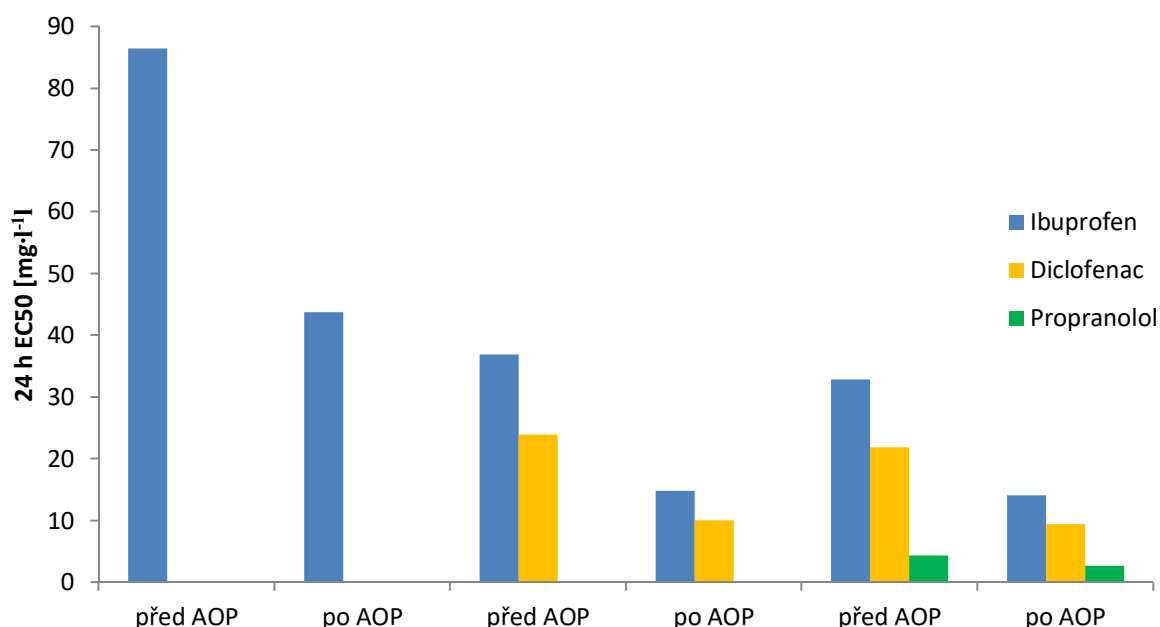
**Tabulka 53:** Výsledky základního testu – modelová voda č. 3.

koncentrace <i>Cibuprofen</i> [mg·l <sup>-1</sup> ]	24 h		48 h	
	mortalita [%]	probity	mortalita [%]	probity
0 (kontrola)	0	-	0	-
2,5	0	-	10	3,718
5,0	5	3,355	35	4,615
10,0	25	4,326	50	5
20,0	95	6,645	100	-
40,0	100	-	100	-
<b>Ibuprofen</b>	24 h EC50=14,1 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=7,0 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Diclofenac</b>	24 h EC50=9,4 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=4,7 mg·l <sup>-1</sup>	
<b>Propranolol</b>	24 h EC50=2,7 mg·l <sup>-1</sup>		48 h EC50=1,4 mg·l <sup>-1</sup>	

Pro vzorky modelové vody byly hodnoty 168 h IC50, 24 h EC50 a 48 h EC50 vypočtené pro jednotlivé testovací organismy shrnuty do *Tabulky 54*. Z důvodu nízké míry inhibice růstu nebylo možné u vzorku modelové vody č. 1 po ošetření metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vypočítat hodnotu 168 h IC50, byly proto vypočtena hodnota 168 h IC25, která je červeně zvýrazněna.

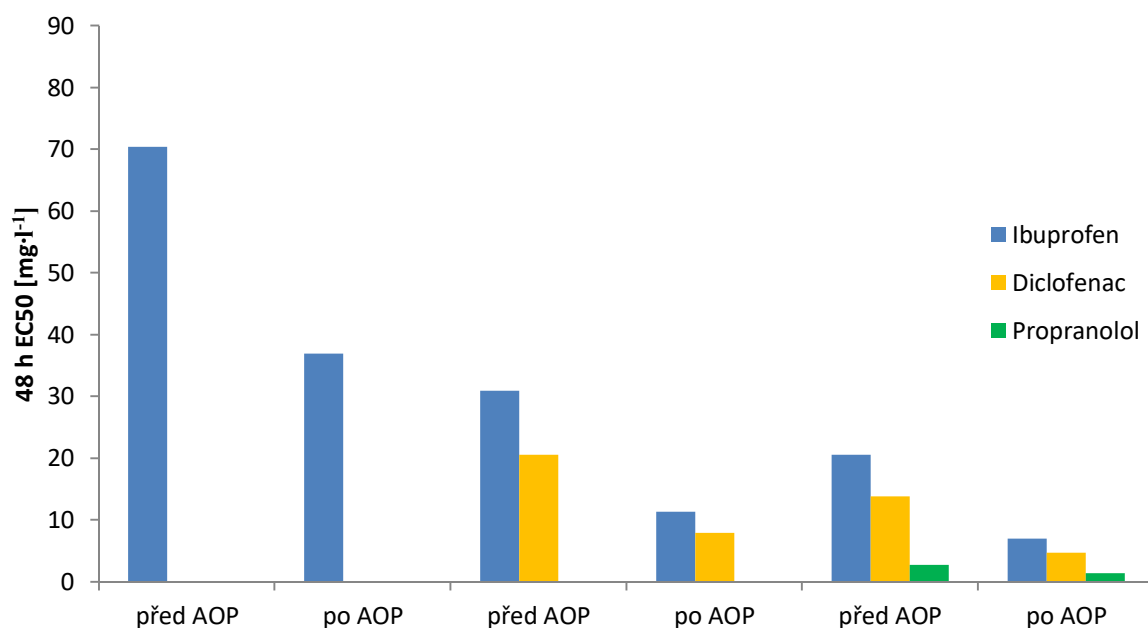
**Tabulka 54:** Výsledné hodnoty 168 h IC50, 24 h EC50 a 48 h EC50 pro modelové vody.

			Modelová voda					
			1	2		3		
			ibuprofen [mg·l <sup>-1</sup> ]	ibuprofen [mg·l <sup>-1</sup> ]	diclofenac [mg·l <sup>-1</sup> ]	ibuprofen [mg·l <sup>-1</sup> ]	diclofenac [mg·l <sup>-1</sup> ]	propranolol [mg·l <sup>-1</sup> ]
před AOP	<i>L. minor</i>	168 h IC50	29,0	11,9	7,9	9,9	6,6	1,2
	<i>D. magna</i>	24 h EC50	86,5	36,9	24,0	32,9	21,9	4,4
		48 h EC50	70,4	30,9	20,6	20,6	13,8	2,8
po AOP	<i>L. minor</i>	168 h IC50	66,4	19,9	13,3	12,3	8,2	1,6
	<i>D. magna</i>	24 h EC50	43,8	14,8	10,1	14,1	9,4	2,7
		48 h EC50	37,0	11,4	7,9	7,0	4,7	1,4



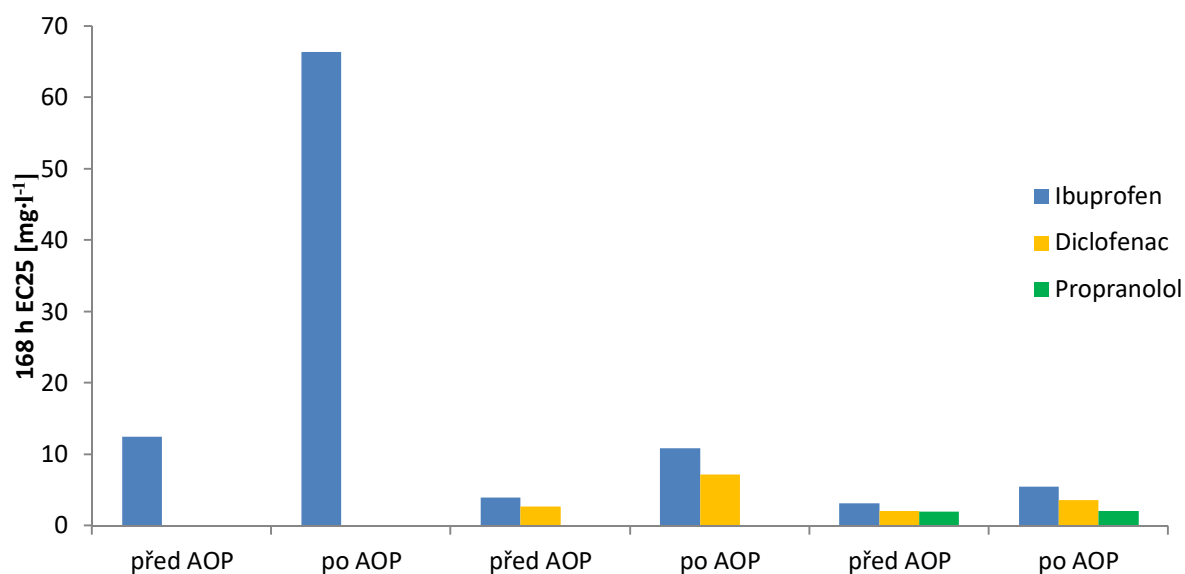
**Obrázek 9:** Porovnání hodnot 24 h EC50 pro organismus *D. magna* pro jednotlivé modelové vody před a po ošetření.

Z výše uvedeného grafu (Obrázek 9) je patrné, že po ošetření vzorků modelové vody na cirkulační laboratorní jednotce metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> došlo ke snížení hodnot 24 h EC50 pro testovací organismus *D. magna* a tedy ke zvýšení akutní toxicity testovaných. Stejný trend lze pro tento organismus pozorovat i u hodnot 48 h EC50 (Obrázek 10).



**Obrázek 10:** Porovnání hodnot 48 h EC50 pro organismus *D. magna* pro jednotlivé modelové vody před a po ošetření.

Naopak u testovacího organismu *L. minor* bylo po ošetření metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pozorováno snížení toxicity oproti neošetřenému vzorku modelové vody. Pro možnost porovnání toxického efektu jednotlivých vzorků modelové vody byly vypočteny hodnoty 168 h IC25 a vyneseny do grafu (Obrázek 11).



**Obrázek 11:** Porovnání hodnot 168 h IC25 pro organismus *L. minor* pro jednotlivé modelové vody před a po ošetření.

Studie zabývající se hodnocením ekotoxikologického působení deseti vybraných farmak na vodní organismy udává hodnotu EC50 sodné soli ibuprofenu 108,0 mg·l<sup>-1</sup> pro 48 hodinový imobilizační test na *D. magna* [70]. Hodnota 24 h EC50 pro diclofenac při akutních testech



toxicity na organismu *D. magna* se pohybuje v rozmezí 11,5 až 22,7 mg·l<sup>-1</sup> [71]. Varano a kol., stanovil akutní toxicitu propranololu pro organismus *D. magna* na 6,4 – 9,8 mg·l<sup>-1</sup> [72]. Získané hodnoty mohou být nižší proto, že látka se s toxikologického hlediska neovlivňuje a jejich účinky se tedy počítají.

Jak ve své studii uvádí Wang, během ošetření metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jsou běžně generovány toxické meziprodukty organických mikropolutantů. K tvorbě meziproduktů, které jsou více toxické než výchozí látky, došlo ve více než 50 % případů. Jak dále uvádí, aby se toxické meziprodukty nemohly hromadit, musí oxidace metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pracovat za optimálních podmínek, tj. UV záření musí mít menší vlnové délky než 280 nm a rovněž musí být použita vhodná dávka peroxidu vodíku [73]. Mnou použitá UV lampa generovala záření 254 nm.

Tvorbu a akumulaci toxických meziproduktů může ovlivnit dávka peroxidu vodíku. Dávka peroxidu vodíku použitá k ošetření vzorku odpaní vody a modelové vody byla 152,3 mg·l<sup>-1</sup>, což odpovídá 4,5 mM. Andreozzi a kol., ve své studii na modelové vodě připravené z šesti léčiv použil při ošetření metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dávku peroxidu vodíku 5 mM a 10 mM. Vzorky pak analyzoval pomocí techniky HPLC a provedl testy toxicity na řase *Synechococcus leopoliensis* a vířnících *Brachionus calyciflorus*. K odstranění toxicity testovaných vzorků došlo již po 1 minutě po ošetření UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Andreozzi uvádí, že tato metoda je tedy vhodná k odstranění léčiv z vodní matrice [60]. Rozdíl mezi mnou ošetřenými vzorky a uvedenou studií může být způsoben vyšší koncentrací léčiv obsažených v mnou připravené modelové vodě. Stalter a kol., uvádí jako možnost odstranění toxických meziproduktů zařazení biologické pískové filtrace [62].

Ke zvýšení toxicity došlo i u vzorku odpadní vody z ČOV Modřice ošetřené pomocí metody UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Miklos a kol., ve svém článku uvádí, že při použití nízkotlakých UV lamp je nutné použít vysokých koncentrací H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 až 20 mg·l<sup>-1</sup>) k dosažení produkce dostatečného množství OH radikálů. Zbytkový peroxid vodíku na sebe může vázat vznikající OH radikály a tak může docházet k ovlivnění výtěžku hydroxylových radikálů, a tedy ke snížení účinnosti reakce [74]. Mnou použitá dávka peroxidu vodíku činila 152,3 mg·l<sup>-1</sup>, je tedy možné, že oxidační reakce jím byla negativně ovlivněna.

Odstraněním ibuprofenu a- diclofenacu z vody se ve své práci zabývala i Švěstková. Po ošetření metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> při dávce 3 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> za použití UV-C záření dosáhla odstranění necelých 60 % ibuprofenu a 80 % diclofenacu ze vzorku modelové vody. Nicméně zmiňuje, že tato metoda není pro reálnou aplikaci výhodná z důvodu nízké rychlosti odstranění kontaminantů a vysokých nákladů [75].

#### 4.5 Test inhibice luminiscence *V. fischeri*

Pro zajímavost byly u vybraných vzorků odpadní vody ošetřených na pilotní jednotce AOP, u vzorků modelové vody a odpadní vody ošetřené i neošetřené metodou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> změřeny intenzity luminiscence testovacího organismu *V. fischeri* po 15 a 30 minutách expozice. Ze získaných hodnot luminiscence byly vypočteny procentuální hodnoty inhibice luminiscence oproti kontrole. Uvedené hodnoty lze považovat pouze za orientační, protože naměřená luminiscence testovaných vzorků byla tak nízká, že přístroj nedovedl sám vyhodnotit její inhibici oproti kontrole.

Z vybraných vzorků odpadní vody ošetřených na pilotní jednotce AOP pomocí ozonizace, nebo metodou  $O_3/H_2O_2$  došlo k nejvyšší inhibici luminiscence u vzorku O-2-2, a to 32,9 % oproti kontrolnímu vzorku (*Tabulka 55*).

**Tabulka 55:** Výsledky testu inhibice luminiscence *V. fischeri*.

vzorek	$I_{15}$	inhibice [%]	$I_{30}$	inhibice [%]
kontrola	25,41	-	24,09	-
O-2-0	20,04	21,1	18,53	23,1
O-2-2	20,73	18,4	16,15	32,9
O-2-4	20,22	20,4	18,49	23,2
H-2-2	19,77	22,2	17,16	28,8
H-2-4	20,96	17,5	19,88	17,5

Z výsledků uvedených v *Tabulce 56* vyplývá, že u vzorku neošetřené odpadní vody bylo možné pozorovat podobnou inhibici luminiscence *V. fischeri* jako u výše uvedených vzorků vzorků (26,8 % při expozici 15 minut a 22,2 % po 30 minutách). Po ošetření tohoto vzorku metodou  $UV/H_2O_2$  ale došlo k nárůstu inhibice až na 97,8 % po 15 minutách a 98,6 % po 30 minutách expozice. Vzorky modelové vody vykazovaly téměř 100% inhibici již před ošetřením.

**Tabulka 56:** Výsledky testu inhibice luminiscence *V. fischeri* – odpadní a modelová voda.

kontrola	$I_{15}$	$I_{30}$						
	76,6	75,9						
vzorek	před $UV/H_2O_2$				po $UV/H_2O_2$			
	$I_{15}$	inhibice [%]	$I_{30}$	inhibice [%]	$I_{15}$	inhibice [%]	$I_{30}$	inhibice [%]
odpadní voda	56,09	26,8	59,04	22,2	1,67	97,8	1,07	98,6
modelová voda č. 1: ibuprofen [ $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	12,62	83,5	13,31	82,5	1,17	98,5	0,62	99,2
modelová voda č. 2: ibuprofen [ $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ] diclofenac [ $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	1,42	98,1	1,35	98,2	0,22	99,7	0,14	99,8
modelová voda č. 3: ibuprofen [ $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ] diclofenac [ $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ] propranolol [ $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	1,01	98,7	0,53	99,3	0,07	99,9	0,07	99,9

## 5 ZÁVĚR

Předložená diplomová práce byla zaměřena na problematiku týkající se pokročilých oxidačních procesů (AOP) využívaných v čistírenských technologiích. Pro tyto účely byla zpracována rešerše a následně byla zvolena vhodná baterie testů ekotoxicity k posouzení účinnosti těchto procesů. V práci byly posuzovány vzorky odpadní vody, případně vzorky modelové vody jak neošetřené, tak ošetřené pomocí dostupných metod AOP.

Při použití konvenčních postupů čištění odpadní vody nedochází k dostatečnému odstranění mnohých organických polutantů, jako jsou i léčiva. Ta se pak v nezměněné, ale i metabolizované formě dostávají do recipientu, kde mohou působit toxicky na organismy vodního prostředí. V této práci bylo popsáno několik metod pokročilých oxidačních procesů, které umožňují úplné, nebo alespoň částečné odstranění těchto polutantů, jako jsou ozonizace, metoda  $O_3/H_2O_2$  (Peroxon),  $O_3/UV$ , nebo  $UV/H_2O_2$ .

Vzorky odebrané na ČOV Modřice byly ošetřeny na pilotní jednotce AOP metodou ozonizace a  $O_3/H_2O_2$ . Na surových i ošetřených vzorcích byly provedeny testy ekotoxicity pomocí zvolené baterie testů. Ta byla tvořena testem akutní toxicity na organismu *D. magna*, testem akutní toxicity na organismu *T. platyurus*, testem inhibice růstu rostliny *L. minor* a testem inhibice růstu kořene *S. alba*. Na většině testovacích organismů se neprojevíly negativní účinky ošetřeného i neošetřeného vzorku, nebo jen v minimální míře při vysokých koncentracích vzorku. Testy akutní toxicity poskytují informaci pouze o akutním účinku vzorků. Látky s negativním dopadem buď v našich vzorcích nebyly přítomny, nebo jejich dopad na akvatický ekosystém má chronický charakter. Akutní testy neposkytují dostatečnou charakteristiku efektů vypouštěných odpadních vod na ekosystém recipientu, vhodné by proto bylo zaměřit se dále na chronické testy toxicity a testy genotoxicity, popř. testy endokrinních účinků.

Kromě vzorků odpadní vody ošetřených na pilotní jednotce AOP byly připraveny vzorky modelové vody, která obsahovala léčiva ibuprofen, diclofenac a propranolol. Tyto vzorky byly ošetřeny pomocí laboratorní jednotky pokročilých oxidačních procesů metodou  $UV/H_2O_2$ . Stejným způsobem byl ošetřen i vzorek odpadní vody. K posouzení toxicity těchto vzorků byly použity testy na organismu *D. magna* a *L. minor*. U vzorku odpadní vody došlo k nárůstu toxicity po ošetření metodou  $UV/H_2O_2$  pro oba uvedené testovací organismy. Stejný efekt byl pozorován u vzorků modelové vody pro testovací organismus *D. magna*. Mohlo to být způsobeno jak tvorbou toxických meziproductů přítomných kontaminantů (složek modelové vody), ale i vysokou dávkou peroxidu vodíku. U rostliny *L. minor* bylo pozorováno snížení inhibice růstu po ošetření modelové vody pomocí metody  $UV/H_2O_2$ .

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (Vodní zákon)*. ČESKÁ REPUBLIKA: Sbírka zákonů. 2001
- [2] TÖLGYESSY, Juraj a Milan PIATRIK. *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1994. ISBN 80-227-0619-1.
- [3] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. vydání. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [4] BINDZAR, Jan. *Základy úpravy a čištění vod*. 1. vydání. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009. ISBN 978-807-0807-293.
- [5] DOLEJS, Pavel. *Příručka pro čištění a úpravu vody*. Přerov: KEMIFLOC, 1996.
- [6] DOHÁNYOS, Michal, Jan KOLLER a Nina STRNADOVÁ. *Čištění odpadních vod*. 1. vydání. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1998. ISBN 80-7080-316-9.
- [7] *Zákon č. 229/2014 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů*. ČESKÁ REPUBLIKA: Sbírka zákonů. 2014
- [8] *Vyhláška č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně* [online]. ČESKÁ REPUBLIKA: Sbírka zákonů. 2016 [vid. 2019-01-04]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/582A4AE704964E60C125809E0037313C/%24file/V\\_437\\_2016.pdf](https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/582A4AE704964E60C125809E0037313C/%24file/V_437_2016.pdf)
- [9] *Rizika a výhody při využití čistírenských kalů na zemědělské půdě:: Třetí Ruka* [online]. 2018 [vid. 2019-01-04]. Dostupné z: <https://www.tretiruka.cz/news/rizika-a-vyhody-pri-vyuziti-cistirenskych-kalu-na-zemedelske-pude1>
- [10] VÁNA, Miroslav, Filip WANNER, Lenka MATOUŠOVÁ a Josef K. FUKSA. Možnosti odstraňování vybraných specifických polutantů v ČOV. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace* [online]. 2010, **52**(2), 1–3. Dostupné z: [https://www.vtei.cz/wp-content/uploads/2015/08/vtei\\_2010\\_2.pdf](https://www.vtei.cz/wp-content/uploads/2015/08/vtei_2010_2.pdf)
- [11] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické Listy* [online]. 2010, **104**, 846–854 [vid. 2018-05-17]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_09\\_846-854.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf)
- [12] Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2017. *Český statistický úřad* [online]. 2018 [vid. 2018-09-06]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2017>
- [13] TNV 75 7768. *Jakost vod - Hodnocení účinnosti čištění průmyslových odpadních vod pomocí toxikologického stanovení*. Praha: Hydroprojekt ČZ. 2006
- [14] KOČÍ, Vladimír a Klára MOCOVA. *Ekotoxikologie pro chemiky*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009. ISBN 978-80-7080-699-9.
- [15] MENDONCA, Elsa, Ana PICADO, Maria Ana CUNHA a Justina CATARINO. Environmental Management of Wastewater Treatment Plants – the Added Value of the Ecotoxicological Approach. In: Elzbieta BRONIEWICZ, ed. *Environmental Management in Practice* [online]. London: InTech, 2011 [vid. 2018-02-10], s. 411–424. ISBN 978-953-307-358-3. Dostupné z: doi:10.5772/18389
- [16] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky* [online]. EVROPSKÁ UNIE: Úřední věstník Evropské unie. 2000. Dostupné z: [eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0060](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0060)
- [17] *Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. ČESKÁ REPUBLIKA: Sbírka zákonů. 2003
- [18] KOTYZA, Jan, Petr SOUDEK, Zdeněk KAFKA a Tomáš VANĚK. Léčiva - „nový“ environmentální polutant. *Chemické Listy* [online]. 2009, **103**(7), 540–547. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009\\_07\\_540-547.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_540-547.pdf)
- [19] *Zákon č. 378/2007 Sb., o léčivech a změnách některých souvisejících zákonů (Zákon o*

- léčivech*). ČESKÁ REPUBLIKA: Sbírka zákonů. 2007
- [20] FENT, Karl, Anna A. WESTON a Daniel CAMINADA. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* [online]. 2006, **76**(2), 122–159 [vid. 2018-05-03]. ISSN 0166-445X. Dostupné z: doi:10.1016/J.AQUATOX.2005.09.009
- [21] WISE, R. Antimicrobial resistance: priorities for action. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* [online]. 2002, **49**(4), 585–586 [vid. 2018-05-03]. ISSN 0305-7453. Dostupné z: doi:10.1093/jac/49.4.585
- [22] *Státní ústav pro kontrolu léčiv* [online]. 2010 [vid. 2018-05-03]. Dostupné z: <http://www.sukl.cz/>
- [23] TERNES, Thomas, Adriano JOSS, Norbert KREUZINGER, Korneliusz MIKSCH, Juan M. LEMA, Urs von GUNTEN, Christa S. MCARDELL a Hansruedi SIEGRIST. Removal of pharmaceuticals and personal care products: Results of the Poseidon project. *Proceedings of the Water Environment Federation* [online]. 2005, **2005**(16), 227–243 [vid. 2018-04-18]. ISSN 1938-6478. Dostupné z: doi:10.2175/193864705783868115
- [24] KÜMMERER, Klaus. *Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks*. 3. vydání. Berlín: Springer, 2008. ISBN 978-3-540-74663-8.
- [25] WILLIAMS, Richard T. *Human pharmaceuticals: Assessing the Impacts on Aquatic Ecosystems*. Groton: SETAC, 2008. ISBN 978-1-880611-82-1.
- [26] STUPAVSKÝ, Vladimír. Bezpečné využití komunálních odpadních vod a čistírenských kalů k závlaze a hnojení plantáží rychle rostoucích dřevin. *Biom.cz* [online]. 2008 [vid. 2018-04-18]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/bezpecne-vyuziti-komunalnich-odpadnich-vod-a-cistirenskych-kalu-k-zavlaze-a-hnojeni-plantazi-rychle-rostoucich-drevin>
- [27] TERNES, Thomas A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* [online]. 1998, **32**(11), 3245–3260 [vid. 2018-05-03]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(98)00099-2
- [28] KOČÍ, Vladimír. Význam testů toxicity pro hodnocení vlivu látek na životní prostředí. *Chemické Listy* [online]. 2006, **100**(10), 882–888. Dostupné z: <http://docplayer.cz/3713158-Vyznam-testu-toxicity-pro-hodnoceni-vlivu-latek-na-zivotni-prostredi.html>
- [29] HOFFMAN, David J. *Handbook of ecotoxicology*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. ISBN 08-737-1585-3.
- [30] NEWMAN, M. C. Ecotoxicology: The history and present directions. In: *Encyclopedia of ecology*. 1. vydání. Amsterdam: Elsevier, 2008, s. 1195–1201. ISBN 978-0-444-52033-3.
- [31] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. 2. vydání. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2003. ISBN 80-708-0521-8.
- [32] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Encyklopedie hydrobiologie* [online]. 2007 [vid. 2018-04-28]. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-006/index.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-006/index.html)
- [33] *Metodický pokyn odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů* [online]. Praha: MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. 2007. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/390334EFF595E8B9C1256FC000440F3C/\\$file/Z\\_12ekotoxicita.html](https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/390334EFF595E8B9C1256FC000440F3C/$file/Z_12ekotoxicita.html)
- [34] RIZZO, Luigi. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research* [online]. 2011, **45**(15), 4311–4340 [vid. 2018-02-15]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2011.05.035
- [35] *TNV 75 7231. Jakost vod - Metoda stanovení toxického rizika povrchových vod*. Praha: Hydroprojekt CZ. 2000
- [36] BENEŠ, Jiří. Pokročilé oxidační procesy - AOP. In: *Sborník konference Pitná voda 2008*. České Budějovice: W&ET Team, 2008, s. 135–140. ISBN 987-80-254-2034-8.
- [37] LUKEŠ, Petr. *Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge*. Praha: Institute of Plasma Physics, 2001. ISBN 80-902724-6-0.
- [38] DENG, Yang a Renzun ZHAO. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports* [online]. 2015, **1**(3), 167–176 [vid. 2018-02-11]. ISSN 2198-6592. Dostupné z: doi:10.1007/s40726-015-0015-z
- [39] MAZILLE, Félicien a Dorothee SPUHLER. Advanced Oxidation Processes.

- Sustainable sanitation and water management* [online]. [vid. 2018-02-11]. Dostupné z: <https://www.sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources/0/advanced-oxidation-processes>
- [40] MUNTER, Rein. Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* [online]. 2001, **50**(2), 59–80. ISSN 0009286X. Dostupné z: doi:10.1002/9780470561331.ch18
- [41] POYATOS, J. M., M. M. MUÑO, M. C. ALMECIJA, J. C. TORRES, E. HONTORIA a F. OSORIO. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, and Soil Pollution* [online]. 2010, **205**(1–4), 187–204 [vid. 2018-03-08]. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-009-0065-1
- [42] STASINAKIS, A. S. Use of Selevtes Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – A Mini Rewiev. *Global NEST Journal* [online]. 2008, **10**(3), 376–385 [vid. 2018-03-08]. Dostupné z: [https://journal.gnest.org/sites/default/files/Journal\\_Papers/376-385\\_Stasinakis\\_10-3.pdf](https://journal.gnest.org/sites/default/files/Journal_Papers/376-385_Stasinakis_10-3.pdf)
- [43] EL\_HAJJOUI, H., F. BARJE, E. PINELLI, J.-R. BAILLY, C. RICHARD, P. WINTERTON, J.-C. REVEL a M. HAFIDI. Photochemical UV/TiO<sub>2</sub> treatment of olive mill wastewater (OMW). *Bioresource Technology* [online]. 2008, **99**(15), 7264–7269 [vid. 2018-03-08]. ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:10.1016/J.BIORTECH.2007.12.054
- [44] SOHRABI, M.R. a M. GHAVAMI. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO<sub>2</sub>: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **153**(3), 1235–1239 [vid. 2018-03-08]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2007.09.114
- [45] ZHANG, Yanping a John L. ZHOU. Occurrence and removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater. *Chemosphere* [online]. 2008, **73**(5), 848–853 [vid. 2018-03-08]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.06.001
- [46] REZAEE, Abbas, Mohammad Taghi GHANEIAN, Sayed Jamalodin HASHEMIAN, Gholamreza MOUSSAVI, Ali KHAVANIN a Ghader GHANIZADEH. Decolorization of Reactive Blue 19 Dye from Textile Wastewater by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *Journal of Applied Sciences* [online]. 2008, **8**(6), 1108–1112 [vid. 2018-03-08]. ISSN 18125654. Dostupné z: doi:10.3923/jas.2008.1108.1112
- [47] KLAVARIOTI, Maria, Dionissios MANTZAVINOS a Despo KASSINOS. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* [online]. 2009, **35**(2), 402–417 [vid. 2018-02-15]. ISSN 0160-4120. Dostupné z: doi:10.1016/J.ENVINT.2008.07.009
- [48] CALZA, P., V.A. SAKKAS, C. MEDANA, C. BAIOCCHI, A. DIMOU, E. PELIZZETTI a T. ALBANIS. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2006, **67**(3–4), 197–205 [vid. 2018-04-02]. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/J.APCATB.2006.04.021
- [49] ABELLÁN, M.N., B. BAYARRI, J. GIMÉNEZ a J. COSTA. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2007, **74**(3–4), 233–241 [vid. 2018-04-19]. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/J.APCATB.2007.02.017
- [50] ANDREOZZI, Roberto, Vincenzo CAPRIO, Raffaele MAROTTA a Anita RADOVNIKOVIC. Ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2003, **103**(3), 233–246 [vid. 2018-04-19]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2003.07.001
- [51] COMNINELLIS, Christos, Agnieszka KAPALKA, Sixto MALATO, Simon A PARSONS, Ioannis POULIOS a Dionissios MANTZAVINOS. Advanced oxidation processes for water treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2008, **83**(6), 769–776 [vid. 2018-04-19]. ISSN 02682575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.1873
- [52] MANTZAVINOS, Dionissios a Elefteria PSILLAKIS. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment.

- Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2004, **79**(5), 431–454 [vid. 2018-04-19]. ISSN 0268-2575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.1020
- [53] PÉREZ-ESTRADA, Leónidas A., Sixto MALATO, Wolfgang GERNJAK, Ana AGÜERA, E. Michael THURMAN, Imma FERRER a Amadeo R. FERNÁNDEZ-ALBA. Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environmental Science and Technology* [online]. 2005, **3**(21), 8300–8306 [vid. 2018-04-02]. Dostupné z: doi:10.1021/ES050794N
- [54] VOGNA, Davide, Raffaele MAROTTA, Alessandra NAPOLITANO, Roberto ANDREOZZI a Marco D'ISCHIA. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Water Research* [online]. 2004, **38**(2), 414–422 [vid. 2019-01-04]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2003.09.028
- [55] DOLL, Tusnelda E. a Fritz H. FRIMMEL. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Research* [online]. 2005, **39**(2–3), 403–411 [vid. 2018-04-02]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2004.09.016
- [56] HUA, Wenyi, Erin R. BENNETT a Robert J. LETCHER. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Research* [online]. 2006, **40**(12), 2259–2266 [vid. 2018-04-02]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2006.04.033
- [57] DANTAS, Renato F., Sandra CONTRERAS, Carme SANS a Santiago ESPLUGAS. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **150**(3), 790–794 [vid. 2018-04-02]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2007.05.034
- [58] Úprava pitné vody. *Vodárna Plzeň a.s.* [online]. [vid. 2018-04-02]. Dostupné z: <http://www.vodarna.cz/vse-o-vode/plzenske-vodarenstvi-stokovani-a-cistirenstvi/uprava-pitne-vody/>
- [59] MACSEK, Tomáš, Tereza ŠVESTKOVÁ, Pavlína LANDOVÁ, Michal ÚTERSKÝ, Jiří BENEŠ, Petr HLAVÍNEK a Milada VÁVROVÁ. Odstraňování antibiotik z matrice pitné vody pomocí pokrokových oxidačních procesů. *Vodovod.info - Vodárenský informační portál* [online]. 2017. ISSN 1804-7157. Dostupné z: <http://www.vodovod.info/index.php/clanky/375-odstranovani-antibiotik-z-matrice-pitne-vody-pomoci-pokrokovych-oxidacnich-procesu#.Wv3otYjRDIV>
- [60] ANDREOZZI, R., L. CAMPANELLA, B. FRAYSSE, J. GARRIC, A. GONNELLA, R. LO GIUDICE, R. MAROTTA, G. PINTO a A. POLLIO. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Science and Technology* [online]. 2004, **50**(5), 23–28 [vid. 2019-01-04]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2004.0304
- [61] STALTER, Daniel, Axel MAGDEBURG, Mirco WEIL, Thomas KNACKER a Jörg OEHLMANN. Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water Research* [online]. 2010, **44**(2), 439–448 [vid. 2019-01-04]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2009.07.025
- [62] STALTER, Daniel, Axel MAGDEBURG a Jörg OEHLMANN. Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an in vivo test battery. *Water Research* [online]. 2010, **44**(8), 2610–2620 [vid. 2019-01-04]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2010.01.023
- [63] BARESEL, Christian, Jonas MALMBORG, Mats EK a Robert SEHLÉN. Removal of pharmaceutical residues using ozonation as intermediate process step at Linköping WWTP, Sweden. *Water Science and Technology* [online]. 2016, **73**(8), 2017–2024 [vid. 2019-01-04]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2016.045
- [64] ČOV Brno - Modřice | Brněnské vodárny a kanalizace, a.s. [online]. [vid. 2019-02-11]. Dostupné z: <http://www.bvk.cz/o-spolecnosti/odvadeni-a-cisteni-odpadnich-vod/cov-brno-modrice/>
- [65] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. Ibuprofen. *PubChem Database* [online]. Dostupné

- z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672>
- [66] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. Diclofenac. *PubChem Database* [online]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3033>
- [67] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. Propranolol. *PubChem Database* [online]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4946>
- [68] *Výukové texty - Hořčice bílá* [online]. [vid. 2019-02-11]. Dostupné z: [https://web2.mendelu.cz/af\\_222\\_multitext/picniny/sklady.php?odkaz=horcice.html](https://web2.mendelu.cz/af_222_multitext/picniny/sklady.php?odkaz=horcice.html)
- [69] *Hořčice bílá* [online]. [vid. 2019-02-11]. Dostupné z: <https://cit.vfu.cz/vegetabilie/plodiny/czech/horcice.htm>
- [70] ZHANG, Yongjun, Sven-Uwe GEISSEN a Carmen GAL. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* [online]. 2008, **73**(8), 1151–1161 [vid. 2019-05-01]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.07.086
- [71] CLEUVERS, Michael. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters* [online]. 2003, **142**(3), 185–194 [vid. 2019-05-01]. ISSN 0378-4274. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-4274(03)00068-7
- [72] VARANO, Valentina, Elena FABBRIO a Andrea PASTERIS. Assessing the environmental hazard of individual and combined pharmaceuticals: acute and chronic toxicity of fluoxetine and propranolol in the crustacean *Daphnia magna*. *Ecotoxicology* [online]. 2017, **26**(6), 711–728 [vid. 2019-05-01]. ISSN 0963-9292. Dostupné z: doi:10.1007/s10646-017-1803-6
- [73] WANG, Wen-Long, Qian-Yuan WU, Nan HUANG, Zi-Bin XU, Min-Yong LEE a Hong-Ying HU. Potential risks from UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. *Water Research* [online]. 2018, **141**, 109–125 [vid. 2019-05-04]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2018.05.005
- [74] MIKLOS, David B., Christian REMY, Martin JEKEL, Karl G. LINDEN, Jörg E. DREWES a Uwe HÜBNER. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research* [online]. 2018, **139**, 118–131 [vid. 2019-05-05]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2018.03.042
- [75] ŠVESTKOVÁ, Tereza, Tomáš MACSEK, Pavlína LANDOVÁ, Michal ÚTERSKÝ, Milada VÁVROVÁ a Petr HLAVÍNEK. Use of advanced oxidation processes for water treatment. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2019, **28**(2), 831–836. ISSN 1018-4619.



## 7 SEZNAM ZKRATEK

AOP	advanced oxidation processes, pokročilé oxidační procesy
BSK <sub>5</sub>	biochemická spotřeba kyslíku po 5 dnech
ČOV	čistírna odpadních vod
ČSN	Česká technická norma
EC50	efektivní koncentrace s účinkem na 50 % testovacích organismů
ELISA	enzyme linked immunosorbent assay, enzymový imunotest
EO	počet ekvivalentních obyvatel
EU	evropská unie
FELST	fish early life stage toxicity test, test na oplozených rybích jikrách
CHSK <sub>Cr</sub>	chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou
IC20	koncentrace vzorku způsobující 20% inhibici růstu testovacích organismů
IC50	koncentrace vzorku způsobující 50% inhibici růstu testovacích organismů
LC50	letální koncentrace vzorku způsobující 50% mortalitu testovacích organismů
MBBR	moving bed biological reactor, biologický reaktor s pohyblivým ložem
NL	nerozpuštěné látky
NSAID	nonsteroidal antiinflammatory drugs. nesteroidní protizánětlivá léčiva
RAS	rozpuštěné anorganické soli
UV	ultraviolet, ultrafialové
YES	yeast estrogen screen, screening estrogenní aktivity kvasinek

## **8 SEZNAM PŘÍLOH**

- Příloha 1 Tabulka pro převod procentuálních hodnot mortalit testovacích organismů  
na probitové hodnoty
- Příloha 2 Tabulky naměřených hodnot pH a konduktivity

## 9 PŘÍLOHY

**Příloha 1: Tabulka pro převod procentuálních hodnot mortalit testovacích organismů na probitové hodnoty.**

*Tabulka 57: Převod procentuálních hodnot mortalit na probitové hodnoty [14].*

%	probit	%	probit	%	probit	%	probit	%	probit	%	probit
0,2	2,122	10	3,718	30	4,476	50	5	70	5,524	90	6,282
0,4	2,348	11	3,773	31	4,504	51	5,025	71	5,553	91	6,341
0,6	2,488	12	3,825	32	4,532	52	5,05	72	5,583	92	6,405
0,8	2,591	13	3,874	33	4,56	53	5,075	73	5,613	93	6,476
1	2,574	14	3,92	34	4,588	54	5,1	74	5,643	94	6,585
1,2	2,743	15	3,964	35	4,615	55	5,126	75	5,674	95	6,645
1,4	2,803	16	4,006	36	4,642	56	5,151	76	5,706	95,5	6,695
1,6	2,856	17	4,046	37	4,668	57	5,176	77	5,739	96	6,751
1,8	2,903	18	4,085	38	4,695	58	5,202	78	5,772	96,5	6,812
2	2,946	19	4,122	39	4,722	59	5,228	79	5,806	97	6,881
2,5	3,04	20	4,158	40	4,747	60	5,253	80	5,842	97,5	6,966
3	3,123	21	4,194	41	4,772	61	5,278	81	5,878	98	7,054
3,5	3,188	22	4,228	42	4,798	62	5,305	82	5,915	98,2	7,096
4	3,249	23	4,261	43	4,824	63	5,332	83	5,954	98,4	7,144
4,5	3,305	24	4,294	44	4,849	64	5,358	84	5,994	98,6	7,197
5	3,355	25	4,326	45	4,874	65	5,385	85	6,036	98,8	7,257
6	3,445	26	4,357	46	4,9	66	5,412	86	6,08	99	7,326
7	3,524	27	4,387	47	4,925	67	5,44	87	6,126	99,2	7,409
8	3,595	28	4,417	48	4,95	68	5,468	88	6,175	99,4	7,512
9	3,659	29	4,447	49	4,975	69	5,496	89	6,227	99,6	7,652
										99,8	7,878

## Příloha 2: Tabulky naměřených hodnot pH a konduktivity

**Tabulka 58:** Naměřené hodnoty pH a konduktivity pro vzorky odpadní vody ošetřené na pilotní jednotce AOP

vzorek	pH	konduktivita [ $\mu$ S]
H-1-0	7,396	834
H-2-0	6,802	1027
H-1-2	6,712	942
H-2-2	6,673	924
H-1-4	6,651	956
H-2-4	6,352	839
O-1-2	6,689	990
O-2-2	6,945	964
O-1-4	6,731	970
O-2-4	6,784	953

**Tabulka 59:** Naměřené hodnoty pH a konduktivity pro vzorek odpadní vody a modelové vody ošetřené na laboratorní jednotce AOP

vzorek	před UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		po UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	pH	konduktivita [ $\mu$ S]	pH	konduktivita [ $\mu$ S]
odpadní voda	7,072	1042	7,166	572
modelová voda č. 1: ibuprofen (150 mg·l <sup>-1</sup> )	6,988	47,6	6,091	96,2
modelová voda č. 2: ibuprofen (150 mg·l <sup>-1</sup> ) diclofenac (100 mg·l <sup>-1</sup> )	6,672	75,3	5,405	82,6
modelová voda č. 3: ibuprofen (150 mg·l <sup>-1</sup> ) diclofenac (100 mg·l <sup>-1</sup> ) propranolol (20 mg·l <sup>-1</sup> )	6,123	69,2	5,255	76,9